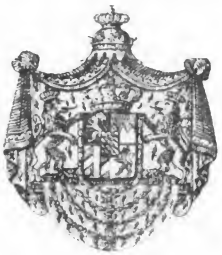
Geschichte der Chemie

Hermann Kopp

Digitized by Google

Chem. 174 w / 3



BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

<36601337360011

<36601337360011

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Geschichte der Chemie.

Dritter Theil.

104 h

Digitized by Google

Digitized by Google

Humphry Davy.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Dritter Theil.

Mit dem Bildnisse Humphry Davy's.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1845.

14. D.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Inhaltsübersicht des dritten Theils.

Seite

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung 1
Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz 2
Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen 7

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren 8
Erste Erkenntniß saurer Substanzen 8
Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren 9
Definition der Säuren 9
Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren 10
Benennung der Säuren 11
Eintheilung der Säuren 12
Ansichten über die Constitution der Säuren 13
Becher's Annahme einer Ursäure 13
Sylvius de le Boë's, N. Lemery's und Mayow's Ansichten über die Ursache des Sauerseins 13
Stahl's Lehre von einer Ursäure 15
Spätere Auffassung derselben durch Macquer, Meyer und Sage . . 16
Scheele's Ansicht über die Constitution der Säuren 17
Lavoisier's Theorie der Säuren 17
Bestreitung der Lavoisier'schen Säurentheorie 18
H. Davy's Wasserstoffsäurentheorie 18
Dulong's Wasserstoffsäurentheorie 21

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien u. Erden 23
Erste Erkenntniß alkalischer Substanzen 23
Erkenntniß der verschiedenen Alkalien 23
Zusammenfassung der verschiedenen Alkalien 24
Definition der Alkalien 25
Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalks 27
Erste Erkenntniß der Kaustieität 27
Annahme, daß die Kaustieität in der Aufnahme von Feuermaterie beruht, seit Basilius Valentinus 28
Ausbildung dieser Annahme durch Sylvius de le Boë, N. Lemery, Homberg, Kunkel, Neumann, Boerhave, Macquer 29
Genauere Untersuchung der Effervescenz; bisherige Ansichten darüber . 31
Black's Theorie über die milden und ätzenden Alkalien 32
Meyer's Theorie über das acidum pingue 34

Digitized by Google

Seite
Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien 37
Erledigung des Streits über die Ursache der Kaustricität 41
Ansichten über die Entstehung der Alkalien 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali in den Pflanzen präexistire, durch Basilius Valentinus, Hiärne, Bourdelin u. A. . . . 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali erst durch die Verbrennung geschaffen werde, durch Boyle, Cox, N. Lemery, Stahl, St. F. Geoffroy, Neumann, Boerhave u. A. 43
Beweisführung für die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen durch Marggraf und G. F. Rouelle 47
Letzte Discussion über diesen Gegenstand (Spielmann, Wiegleb, Macquer u. A.) und Erledigung desselben 48
Eintheilung der Alkalien 51
Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen . . . 52
Definition der Erden 52
Entdeckung der verschiedenen Erden 53
Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden 53
Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien und Erden; Eintheilung der letzteren 54
Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden 55
Aeltere Ansichten darüber von N. Lemery und Stahl 56
Ansichten der letzten Phlogistiker über diesen Gegenstand 56
Lavoisier's Ansichten 57
Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden . . . 57
Curaudau's, Guyton de Morveau's, Winterl's u. A. Ansichten . . . 59
Zerlegung der Alkalien und Erden seit H. Davy 60

Entwicklung der Kenntnisse über die Salze 61
Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen 61
Benennung der eigentlichen Salze 62
Ansichten über die Metallsalze 63
Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung . 66
Begründung der jetzigen Ansichten hierüber durch G. F. Rouelle . . 67
Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile . 69
Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile 72
Ansichten über die Constitution der Salze 74
N. Lemery's, Stahl's, Boerhave's Ansichten 74
Entwicklung der Ansicht, in den Metallsalzen sei die Säure mit regulinischem Metalle verbunden 77
Berichtigung dieser Ansicht durch Bergman und Lavoisier 79
Spätere Ansichten über die Constitution der Salze von H. Davy, Dulong und Boullay 81
Allgemeine Betrachtungen. 84

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung 89
Allmälige Bekanntwerdung der verschiedenen Metalle . . 91
Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle 92
Benennung und Definition der Metalle 93
Eintheilung der Metalle 94
(Edle und unedle, ganze und Halbmetalle, Metalle und Metalloide).
Zusammensetzung und Entstehung der Metalle 96
Ansichten der Alten 97
Geber's Ansicht 97
Ob das Quecksilber schon früher als Bestandtheil der Metalle betrachtet wurde? 98
Albertus Magnus', R. Baco's, R. Lull's, Basilius Valentinus' Ansichten 99

Digitized by Google

Seite

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen enthalten sei (Boyle's, Fr. Hoffmann's, Kunkel's, Wedel's, Boerhave's, Grosse's und Pott's Glauben daran). 100

Uebergang zu den Theorien über die Constitution der Metalle, welche sich auf die Betrachtung ihrer Verkalkung und der Verbrennung überhaupt stützten.

Vorstellungen über die Verbrennung und Verkalkung . . . 102
Ansichten der Alten . . . 102
Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit . . . 102
Erkenntniß der Analogie zwischen Verbrennung und Verkalkung . . 103
Theoretische Vorstellungen über den Proceß der Verkalkung, daß er auf dem Verluste an einem Bestandtheile beruhe . . . 104
Plato's, Geber's, Albertus Magnus', Paracelsus', Cardanus', Agricola's, Libavius' Ansichten . . . 104
Theoretische Vorstellungen über die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels und über seine Zusammensetzung . . . 106
Geber's, Sylvius', Boyle's, Kunkel's Ansichten . . . 106
Annahme desselben Princips der Verbrennlichkeit in allen verbrennlichen Körpern und in den Metallen; Phlogistontheorie . . . 108
Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung . . . 108
= = über die Zusammensetzung der Metalle . . . 109
= = über die Entstehung der Metalle . . . 110
Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung . . . 111
= Einführung des Begriffs des Phlogistons . . . 112
= Ansichten über die Entstehung der Metalle . . . 114
Aufnahme der Phlogistontheorie . . . 114
Abweichende Ansichten anderer Chemiker . . . 115
Fr. Hoffmann's und Boerhave's Ansichten über Verbrennung, Metalle und Verkalkung . . . 115
Buffon's Einwürfe gegen das Phlogiston . . . 118
Uebergang zu dem Sturz der Phlogistontheorie.
Beobachtung und falsche Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung . . . 119
Geber's, Paul Eck's u. A. Beobachtungen . . . 119
Cardanus', Scaliger's, Hamerus Poppius', Lefèvre's, Tachenius', Duclos' Beobachtungen und Erklärungen . . . 119
Erklärungen durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie . . . 120
Becher's Erklärung . . . 121
Boyle's Erklärung . . . 122
N. Lemery's und Homberg's Erklärung . . . 123
Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei . . . 124
Van Helmont's, Newton's Ansichten . . . 124
Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Kunkel, Stahl, Hiärne, Hales, Boerhave, Juncker, Tillet . . . 125
Erklärung der Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verbrennung und Verkalkung . . . 130
Geber's und Albertus Magnus' Ansichten . . . 130
Rey's Ansichten über die Luftabsorption und die Gewichtszunahme bei der Verkalkung . . . 131
Hooke's, Mayow's und Willis' Ansichten . . . 133
Boyle's Versuche . . . 136
Becher's und Stahl's Ansichten . . . 137
Boerhave's Ansichten . . . 138
Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung, und Mißachtung der Gewichtsverhältnisse . . . 140
Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770 . . . 141
Ansichten über die Metallkalke . . . 142

Digitized by Google

Seite
Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle 143
Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle 143
Bekämpfung der Phlogistontheorie 144
Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung . . 144
Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung 144
Bayen's Arbeit über Reduction von Oxyden ohne Zusatz von Phlogiston 145
Vertheidigung der Phlogistontheorie 146
Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's 148
Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten 148
Annahme der negativen Schwere des Phlogistons 148
Versuche, das Phlogiston als einen darstellbaren Körper nachzuweisen, und Einwürfe gegen Lavoisier's Theorie aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren 151
Verkalkung der Metalle durch Säuren 152
Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston 152
Erklärung der Wasserstoffgasentwicklung aus Metallen durch Lavoisier 154
Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785 154
Anarchie unter den Anhängern der phlogistischen Theorie 155
Macquer's und Baume's Ansichten über das Phlogiston 156
Kirwan's, Priestley's und Cavendish's Ansichten 156
Scheele's und Bergman's Ansichten 157
Gren's, Richter's, Wiegleb's und Göttling's Ansichten 157
Sieg der antiphlogistischen Theorie 159
Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's 159
Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons 161
Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley 163
Sturz der phlogistischen Theorie 164
Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie . . . 165
Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde 165
Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie 167
Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung . . . 168

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten . . . 169
Ueber die Verbrennung und das Feuer 169
Ueber die Metalle 171
Ueber die Metallkalke oder Oxyde 172
Ueber das Phlogiston 173

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung 175
Erkenntniß der Existenz verschiedener Gase 175
Kenntnisse der Alten 175
Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern 176
Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts . 177
Van Helmont's Untersuchungen 178
Boyle's, Wren's, Mayow's und J. Bernoulli's Versuche 180
Hales' Untersuchungen 182
Boerhave's, Black's, Cavendish', Baumé's, Priestley's, Macquer's, Lavoisier's u. A. Ansichten über die Verschiedenheit der Gasarten . . 183
Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase 186
Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen . . 187

Ansichten über die Constitution der Atmosphäre 188
Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander 188
Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der atmosphärischen Luft . 189
Frühere Ansichten darüber, wie, und ob durch einen besondern Bestandtheil, die Luft bei dem Athmen wirkt 189

Digitized by Google

Seite

Sylvius de le Boë's Ansicht über das Athmen 190
Mayow's Ansichten über das Athmen, den Ursprung der thierischen Wärme und die Zusammensetzung der Atmosphäre 191
Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 194
Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft 195
Ansichten anderer Chemiker um 1700 über diesen Gegenstand . . . 196
Hales' Ansichten über die Atmosphäre 197
Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 197
Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 198
Entdeckung des Sauerstoffgases 199
Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford 200
Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 200
Entdeckung des Sauerstoffs und des Stickstoffs 201
Lavoisiers Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 203

Nähere Erkenntniß des Sauerstoffs 206
Ueber frühere Darstellungen und über die Bereitung des Sauerstoffs . 206
Ueber sein Vermögen, das Brennen und Athmen zu unterhalten . . 207
Anwendung zur Hervorbringung großer Hitze 207
Ansichten über die Wirkung des Sauerstoffs bei dem Athmen . . 207
Ueber die Entwicklung des Sauerstoffs aus Pflanzen 208
Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (Eudiometrie) . . . 208
Ueber die verschiedenen Benennungen des Sauerstoffs 212
Theoretische Ansichten über den Sauerstoff 212

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs 214
Ueber die Bereitung, die Eigenschaften und das Vorkommen des Stickstoffs 214
Ueber die verschiedenen Benennungen des Stickstoffs 214
Theoretische Ansichten über den Stickstoff 215
Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas 216

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen 219
Salpeter. Bekanntwerden desselben 219
Benennung desselben; Unterscheidung zwischen sal nitri und nitrum . 220
Ueber das Vorkommen und die Darstellung desselben 221
Erkenntniß seiner Eigenschaften 222
Ansichten über seine Zusammensetzung und Entstehung 223
(Schießpulver, Knallpulver, Schmelzpulver) 225
Salpetersäure; Darstellung 225
Benennungen derselben 228
Vorkommen 229
Eigenschaften derselben 229
Ansichten über ihre Constitution 230
Stickoxyd 232
Salpetrige und Unterslpetersäure; rauchende Salpetersäure 233
Stickoxydul 236

Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen . . . 236
Ueber das sal ammoniacum der Alten 237
Uebertragung des Namens sal ammoniacum auf den Salmiak . . . 237
Salmiak; Benennungen desselben 239
Angaben über seine Bereitung 239
Ansichten über seine Constitution 241
Ammoniak; Bekanntwerden und Darstellung des flüchtigen Alkali's 242
Benennung desselben 244
Unterscheidung des milden und des ätzenden Ammoniaks 245

Digitized by Google

Seite
Erkenntniß der auszeichnenden Reactionen des flüchtigen Alkali's . . 245
Frühere Wahrnehmungen über das Vorkommen u. d. Bildung desselben 246
Entdeckung des Ammoniakgases 246
Ansichten über die Constitution des Ammoniaks 246
Salpetersaures und schwefelsaures Ammoniak 250
Schwefelammonium 250

Wasser; Wasserstoff.

Einleitung 252
Ansichten über die Verwandlung des Wassers in Erde . . 253
Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei 253
Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers in Stein 254
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme 254
Boyle's, Borrichius', Boerhave's, E. J. Geoffroy's, Eller's, Pott's, Margraf's, Leidenfrost's, le Roy's, Lavoisier's, Demachy's, Achard's, Scheele's, Wallerius', Fontana's, Dalberg's Untersuchungen und Ansichten.
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation . . 258
Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers 259
Wasserstoff; Erkenntniß seiner Eigenschaften 260
Benennungen desselben 262
Verwechselung desselben mit anderen entzündlichen Gasen 262
Ansichten über seine Constitution 263
Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs 264
Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist 265
Macquer's und de la Metherie's erste Wahrnehmung der Wasserbildung 265
Lavoisier's frühere Untersuchungen über das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs 266
Watt's Ansichten über die Wasserbildung 266
Cavendish's Entdeckung, daß nur Wasser sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs bildet 267
Lavoisier's Versuche hierüber 267
Untersuchung, wem das Verdienst dieser Entdeckung angehört . . . 268
Bestätigung, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist 270
Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers . . . 272
Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen . . 273
Zerlegung des Wassers durch Elektricität 274
Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. s. w. 274
Widersprüche geg. d. Zusammensetzung d. Wassers u. Widerlegung derselben 274
Irrige Ansichten, die aus der Salpetersäurebildung bei der Vereinigung unreinen Wasserstoffs und Sauerstoffs hervorgingen . . . 277
Wasserstoffsuperoxyd 278

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung 279
Kohlensäure; Erkenntniß derselben; Libavius', van Helmont's, Fr. Hoffmann's, Black's, Macbride's, Cavendish's, Bergman's u. A. Beobachtungen 279
Benennungen 284
Ansichten über ihre Constitution 285
Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile 286
Ansichten der letzten Phlogistiker 287
Kohlenstoff 288
Organische Kohle; Zusammensetzung und Absorptionsvermögen derselben 288
Graphit 289
Diamant 290

Digitized by Google

Seite

Kohlenoxyd; frühere Wahrnehmungen desselben; Priestley's, Woodhouse's, Cruikshank's, Clément's und Désormes', Berthollet's u. A. Beobachtungen und Ansichten 293
Kohlenwasserstoff 296

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel und seine Verbindungen 301
Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelblumen; ältere Ansichten über die Natur des Schwefels 301
Schwefelsäure; Darstellung 303
Eigenschaften 306
Vorkommen 306
Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure 307
Phlogistische Ansicht 307
(Erklärung der Bildung des Schwefels auf nassem Wege) . . . 309
Antiphlogistische Ansicht 309
Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei 310
Wasserfreie Schwefelsäure 311
Schweflige Säure; frühere Wahrnehmungen darüber 313
Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure 314
Unterschweflige Säure 316
Unterschwefelsäure 317
Schwefelwasserstoff 317
Wasserstoffschwefel 319
Schwefelkohlenstoff 320
Schwefelmetalle 322
Aelteste Angabe ihrer Darstellung 322
Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen 322
Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu Metallen 324
Ansichten über ihre Constitution 324
Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung 325

Phosphor und seine Verbindungen 327
Phosphor; früherer Begriff dieses Wortes 327
Entdeckung des eigentlichen Phosphors 327
Darstellung desselben 329
Vorkommen desselben 330
Benennung desselben 331
Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern 331
Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors 334
Phosphorwasserstoffgas 334
Phosphorglas 335
Phosphorsaures Natron-Ammoniak und phosphorsaures Natron . . 336
Phosphormetalle 337

Selen und seine Verbindungen 338

Boron und seine Verbindungen 339

Borax; frühere Ansichten über seine Bereitung 339
Ansichten über seine Constitution; Boraxsäure 341
Boron 344

Digitized by Google

Seite

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor und seine Verbindungen 345
Kochsalz 345
Salzsäure; Bereitung 346
Eigenschaften und Benennung 347
Salzsaures Gas 348
Königswasser 349
Chlor 350
Anwendung zum Bleichen 351
Chlormetalle 351
Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen 353
Aeltere Ansichten über die Salzsäure 353
Scheele's Ansicht über Chlor und Salzsäure 353
Lavoisier's Ansicht über die Salzsäure 353
Berthollet's Ansicht über das Chlor 353
Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800 354
Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac und Thénard 355
Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy 356
Vertheidigung der antichloristischen Theorie 357
Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie 360
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 362
Chlorsäure und Salze derselben 362
Unterchlorsäure 364
Ueberchlorsäure 364
Euchlorine 364
Unterchlorige Säure, Chloralkalien 365
Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern . . . 366
Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorselen, Chlorstickstoff, Chlorboron 366
Elaylchlorür, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff 366

Fluor und seine Verbindungen 367
Flußspath 367
Flußsäure und andere Fluorverbindungen 368

Jod und Brom 372

Digitized by Google

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MÜNCHEN

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Einleitung.

Ehe wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie sich die chemiſche Erkenntniß der einzelnen Subſtanzen entwickelte, müſſen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weiſe ſich die Anſichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemiſche Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächſt unterſuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Baſis und Salz vorausgegangen ſind.

In wenigen Abſchnitten der Chemie zeigt ſich eine Aufeinanderfolge ſo entgegengeſetzter und widerſprechender Anſichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieſer Körper, die Feſtſtellung der Merkmale einer jeden Klaſſe, die Frage nach der Entſtehung derſelben, die Erforſchung der Urſachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenſchaften jeder Klaſſe beruhen, beſchäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretiſchen Erkenntniß dieſer Subſtanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erſtritten werden, und als das Reſultat aller dieſer Bemühungen ſehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigſten Fragen heute noch keine definitive Entſcheidung erfolgt iſt, daß ſtets nur Widerſprüche ſich erhoben und geltend zu machen wußten, ſo oft man auch über die bedeutendſten theoretiſchen Probleme zu ganz befriedigend ſcheinenden Anſichten gekommen zu ſein glaubte.

Verhältnißmäßig ſpät erſt knüpft ſich an die Betrachtung der eben in Rede ſtehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erſt erkannte man die empiriſche Zuſammenſetzung der Säuren, der Baſen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discuſſionen über ihre rationelle Conſtitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von ſolchen Forſchungen weniger nur die Rede ſein; aus dieſen Zeiten haben wir hauptſächlich zu berückſichtigen, welche claſſificatoriſchen Anſichten man hinſichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Digitized by Google

Einleitung.

Am spätesten unter diesen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klasse analoger chemischer Substanzen kennen; am frühesten sind ziemlich bestimmte Ansichten ausgesprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufschwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeinere, als dessen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch so bezeichneten, Salze unterschied. Wir haben also zuerst die Entwicklung des Begriffs Salz in seiner allgemeinsten Bedeutung zu betrachten, und zuzusehen, wie sich die genannten Unterabtheilungen später in selbstständiger Bearbeitung ausbildeten.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Der Begriff eines Salzes, wie er sich am frühesten in Beziehung zu chemischen Kenntnissen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochsalzes aus. Der lateinische Name Sal soll nach einigen von einer Eigenschaft des letzteren Körpers entlehnt sein, wie Isidorus (ein sevilischer Bischof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. originum schrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von exsilire abstammen, wegen des Decrepitirens des Kochsalzes in dem Feuer: Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat. Andere aber leiten nach Isidorus das Wort sal von salum oder sol ab, weil es aus dem Meer entstehe, oder unter dem Einfluß der Sonne sich bilde. Alii sal a salo et sole vocatum existimant. Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochsalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man schon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erstern; mehr indeß, weil man ihre wesentliche Verschiedenheit von demselben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewissen Analogie zwischen ihnen. Die Meteorologika des Aristoteles enthalten schon eine Stelle, wo das, was sich aus der abgedampften Lauge von Holzasche beim Erkalten absetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verschiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen ἄνθος ἁλός, flos salis, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchstwahrscheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem Alumen, das bei ihm salsugo terrae, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Ansicht ausgesprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

Digitized by Google

hunderts die herrschende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakterisirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflösung durch Abscheidung des Auflösungsmittels sei. Sal omnis aut fit, aut gignitur, sagt Plinius, utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato. Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabischen Chemikern beigelegt worden sein mag, ist nicht ohne Einsicht in die arabischen Manuscripte ihrer Schriften zu entscheiden, da es hier zu sehr auf den Gebrauch eines bestimmten Wortes ankommt, als daß sich aus den viel späteren lateinischen Uebersetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In diesen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; sie wird dem gewöhnlichen Kochsalz, der Pottasche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metallischen Salzen ist hier bereits die Rede. An einigen Stellen der Summa perfectionis magisterii von Geber wird sogar schon bestimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an seiner Auflöslichkeit erkannt: Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere, und: Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse. — Bei dem oben erwähnten Isidorus im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Substanzen gemeinschaftlich in Einem Kapitel, de glebis ex aqua, über die aus dem Wasser sich ausscheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für sie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinsames erkannt hatte. Bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden schon viele noch jetzt als Salze anerkannte Substanzen unter diesem Namen zusammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenossen kommen die Benennungen sal marinum, sal petrae oder nitri, sal armoniacum und ähnliche oft vor; bei dem Erstern wird auch als sal der Niederschlag bezeichnet, welchen der Harngeist mit Weingeist hervorbringt; zugleich findet sich bei Allen schon die Bezeichnung sal vegetabile für Pottasche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei Basilius Valentinus finden sich solche Benennungen gleichfalls oft; die Metallsalze faßt er aber besonders unter dem gemeinsamen Namen der Vitriole zusammen.

Von Basilius Valentinus an gewinnt der Begriff eines Salzes

Digitized by Google

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter diesem Wort eine Klasse von Körpern verstanden, die offenbar analoge Eigenschaften besitzen und für welche auch später wirklich analoge Zusammensetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieses Wort einem allgemeinen chemischen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben diese Ausdehnung des Begriffs Salz schon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geschichte der Ansichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) besprochen. Paracelsus vorzüglich brachte sie in Aufnahme, allein wie er einerseits dadurch den Begriff Salz unbestimmter und undeutlicher machte, so erkannte er doch andererseits wieder richtig einige von seinen nächsten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So sprach er namentlich zuerst bestimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze seien. Der Begriff des Salzes erweiterte sich bald noch mehr, indem man Säuren darstellen lernte, welche krystallisirt und löslich sind, z. B. die Benzoëſäure. Man legte diesen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man später alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralsäuren, zu den Salzen rechnete.

Andere Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche sich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abstracte Bedeutung, welche von Paracelsus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, sondern bezeichneten einfach als Salze alle chemischen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich sind, und namentlich Löslichkeit im Wasser und Geschmack besitzen. So stellte Paliſſy in seiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verschiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinstein und den Salmiak mit dem Kochsalz als Salze zusammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darstellung im Großen er lehrt (Kochsalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinschaftlich succi concreti, eingedickte Flüssigkeiten, genannt, was an Plinius' und Isidorus' Auffassungsweise erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confusion in die chemische Bedeutung des Wortes Salz gekommen, insofern man darunter bald das hypothetische Element, bald darstellbare Körper begriff. Die verschiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchen es daher in sehr verschiedenem Sinne. Lemery versteht in seinem Cours de chymie (1675) unter Sel principe das, was einem Körper die Consistenz und Schwere giebt. Während er so der Ansicht

Digitized by Google

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepreßten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner Physica subterranea (1671) sagt: Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Früherer allgemeiner Bedeutung des Begriffs Salz.

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der Turba Philosophorum*) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die Turba Philosophorum ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Digitized by Google

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton sogar das Wasser zu den Salzen gezählt wird (Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers, sagt er [1701] in seiner Optice).

Den Begriff des Salzes bestimmte Boerhave 1732 in der Weise, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In seinen Elementis Chemiae betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geschmack als die wesentlichsten Kennzeichen eines Salzes. Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant. Die Salze theilt nun Boerhave ein in salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita; unter den letzteren verstand er die aus Säuren und Alkalien entstehenden Producte, jedoch mit Einschränkungen, von denen unten bei der Geschichte der Neutralsalze die Rede sein wird. Die krystallisirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Diese Betrachtungsweise blieb nun längere Zeit die herrschende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen zugezählt, da ihnen die hauptsächlichsten Kennzeichen derselben, Geschmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere bestimmte jetzt vorzugsweise, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen sei. Bergman entschied sich dahin, daß jede Substanz, die den Geschmack afficire, ein Salz zu nennen sei, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem siedendem Wasser löse; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von siedendem Wasser als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erstern Ausspruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals schon ziemlich allgemein die Inconsequenz einsah, welche aus einer solchen Bestimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das salpe-

---

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptsächlichsten Ansichten der Alchemisten dargestellt sind, welche in großer Menge persönlich redend, unter meist fingirten Namen, wie Acsubofen, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabisch klingenden Namen hielten spätere Alchemisten für die arabischer Weisen oder gar Herrscher.

Digitized by Google

terſaure Blei ein Salz iſt, aber nicht das ſchwefelſaure, daß ebenſo der Schwerſpath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. ſ. w.

Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorſchlages hervor, die Benennung Salz auf die Subſtanzen einzuſchließen, welche man ſchon früher als Mittelſalze oder zuſammengeſetzte Salze von den ſauren und den alkaliſchen Salzen unterſchieden hatte, auf die Subſtanzen, welche aus einer Säure und einer Baſis zuſammengeſetzt ſind. Dieſer Vorſchlag ging hauptſächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoiſier über die Zuſammenſetzung der Säuren machte; indem er dieſe als eine eigenthümliche Klaſſe analoger Verbindungen hinſtellte, trennte er ſie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgeſonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlaſſung gegeben. Nur langſam drang indeß dieſe Beſchränkung des Begriffs Salz durch; ſo rechnete Fourcroy in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkaliſchen Erden zu den Salzen, und unterſchied jene als sels primitifs von den sels composés, den eigentlichen Salzen. In Deutſchland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerſt Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes abſprach, und als ein ſolches nur eine Zuſammenſetzung von Säuren und Baſen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoiſier's Einfluß erhalten hatten, hingen meiſt an der alten Claſſification noch feſt; ſo z. B. blieb Gren ein Anhänger derſelben. Erſt in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Subſtanzen ausſchließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Baſis gebildet betrachtete.

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbeſtimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zuſammenwarf, und erſt ſpät dieſe Begriffe ſchärfer ſonderte. Eine genauere Einſicht in Betreff des letztern Punktes ergiebt ſich indeß erſt bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klaſſe dieſer Körper ſich die Kenntniſſe genauer feſtſtellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Digitized by Google

Entwicklung der Kenntniſſe über die Säuren.

Erſte Erkenntniß ſaurer Subſtanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Eſſig. Den Begriff »ſauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demſelben Wort, wie den Eſſig, oder mit einem nahe verwandten (ὄξος Eſſig, ὀξύς ſauer; acetum Eſſig, acidus ſauer). In chemiſcher Beziehung findet ſich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenſchaften des Eſſigs als einer Säure charakteriſire; bei Plinius nur, daß der Eſſig, auf (kalkige) Erde gegoſſen, ein Aufſchäumen hervorbringe. Dieſes Aufbrauſen des Eſſigs war ſchon den Iſraeliten bekannt geweſen; in den Sprüchwörtern Salomo's iſt ſchon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrauſen Gebrauch findet (»Wer einem böſen Herzen Lieder ſingt, das iſt wie ein zerriſſen Kleid im Winter, und Eſſig auf der Kreide,« überſetzte Luther). Die auflöſende Kraft des Eſſigs auf mancherlei mineraliſche Subſtanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt iſt die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Seſtertien zu verzehren, Perlen von noch größerm Werth in Eſſig aufgelöst und die Flüſſigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Eſſig einzelne Mineralien auflöst, ſcheint auch die übertriebene Vorſtellung herzurühren, die man ſich im Alterthum von ſeiner zerſtörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf ſeinem Zug über die Alpen die Felſen vermittelſt Eſſigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Kieſelfelſen, welche weder Feuer noch Eiſen angreife, erhitzt und mit Eſſig benetzt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war alſo zur Zeit des Anfangs unſerer Zeitrechnung von dem Eſſig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewiſſen Stoffen ein Aufbrauſen zu bewirken, und ſich mit gewiſſen Körpern zu Auflöſungen zu verbinden. Dieſe Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klaſſe von Körpern, als man andere Subſtanzen darſtellen lernte, welchen gleiche Eigenſchaften zukommen.

Digitized by Google

Erkenntniß der verſchiedenen Arten von Säuren.

Der erſten Vermehrung der Kenntniſſe über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewaſſers und ſpricht undeutlich von der Schwefelſäure. Die Alchemiſten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Baſilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzſäure und verbeſſerte die der Schwefelſäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zuſammenſtellen; für unſern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organiſcher Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoëſäure, Oswald Croll zu derſelben Zeit die Bernſteinſäure kennen lehrte. Auf die Exiſtenz animaliſcher Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameiſenſäure um 1700 die Aufmerkſamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Vitriolöl und der ſchwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Miſchung eine neue Säure entſtehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineraliſchen Säuren 1702 das Sedativſalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlenſäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metalliſcher Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organiſchen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch beſonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptſächlichſten Subſtanzen dieſer Art, welche die erſten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klaſſen von Körpern abgaben, zu berühren.

Definition der Säuren.

Die gemeinſamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zuſammengehörende Körper beſtimmen lernte, wollen wir nun beſprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinſichtlich des Auflöſungsvermögens der erſten bekannten Säure, des Eſſigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflöſungsmittel ſind, ließ ſie zuerſt zuſammenſtellen. Bei Geber wird die Salpeterſäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenſo die durch Deſtillation des Alauns erhaltene Flüſſigkeit.

Sehr ſpät erſt ſtudirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berückſichtigten, Kennzeichen, welche entſcheiden laſſen, ob ein Körper eine Säure iſt. Tachenius in ſeiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis

Digitized by Google

Definition der Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beispielshalber noch die Aussprüche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Tachenius sprach in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheit habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

Digitized by Google

darin beſonders verſchieden ſeien, daß dieſelben Gewichte von ihnen wirklich ſaures Weſen und Waſſer in ſehr ungleichen Verhältniſſen enthalten; daß der Eſſig eine ſchwächere Säure als die Schwefelſäure iſt, weil in einer beſtimmten Gewichtsmenge des beſten Eſſigs weniger wirkliche Säure und mehr Waſſer enthalten iſt, als in derſelben Gewichtsmenge Schwefelſäure. Da nach Homberg's Verſuchen eine beſtimmte Menge Laugenſalz bei der Sättigung durch verſchiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich ſaures Weſen aufnimmt, ſo ſchloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren ſeien in Bezug auf ihre ſättigende Kraft gleich ſtark; und er fragte, ob der Eſſig nicht eine ſo ſtarke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erſtern mit einem ſo geringen Waſſergehalt darſtellen könnte, als das letztere. Dieſe Art von Betrachtungen ſetzten ſich ſpäter fort in Bergman's und Kirwan's Unterſuchungen über den Zuſammenhang zwiſchen der Größe der Verwandtſchaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältniſſen, in denen ſie ſich neutraliſiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet.

Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der Säuren.

Die erwähnten Verſuche von Homberg enthalten zugleich die erſte rationelle Unterſuchungsweiſe, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Miſchung aus Säure und Waſſer zu beſtimmen. Damals auch bereits bediente man ſich des ſpecifiſchen Gewichts als eines Hülfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu ſchließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigſten Säuren das jedem Miſchungsverhältniß mit Waſſer zugehörige ſpecifiſche Gewicht angeben, conſtruirte zuerſt Kirwan; ſeine früheſten Reſultate finden ſich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte ſie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab ſeinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher ſie noch jetzt als die Kirwan'ſchen gebraucht werden.

Hinſichtlich der Benennung der Säuren habe ich ſchon im Anfange dieſes Abſchnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Iſt von Salpeterſäure die Rede, ſo bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpeterſäure; und ebenſo bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern hiſtoriſchen Verſuch der Ausdruck

Benennung der Säuren.

Digitized by Google

spiritus fumans in einem ſolchen Zuſammenhang irrig als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und ſolche Irrthümer zu den unrichtigſten Reſultaten in dem Verſtändniß älterer Schriftſteller führen müſſen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, ſo iſt die Unterſcheidung der mineraliſchen von den vegetabiliſchen und animaliſchen ſchon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den erſteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlenſäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entſtehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterſcheidet, daß ſie zur Auflöſung der Metalle geſchickter ſeien, und beſonders durch die thieriſche Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabiliſchen Säuren der Fall ſei. Thieriſche Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »foſſile Säuren« ging bald in den »Mineralſäuren« über; Hellot unterſcheidet ſchon 1736 die Salzſäure, Salpeterſäure und Schwefelſäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Dieſe Eintheilung blieb herrſchend; bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden ſich bald als eine eigene Klaſſe von Säuren noch die animaliſchen, als welche man damals beſonders die Säure in den Ameiſen anführte. Die genauere Unterſcheidung dieſer und der vegetabiliſchen Säuren von den mineraliſchen wird in der Geſchichte der organiſchen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogiſtiſchen Chemie kommt zu dieſer, bisher allein üblichen, Eintheilungsweiſe der Säuren noch eine andere. Die Zuſammenſetzung der Säuren wird jetzt genauer unterſucht, und die Antiphlogiſtiker unterſcheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabiliſchen und animaliſchen Säuren werden mit den unorganiſchen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erſtere als Säuren mit zuſammengeſetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterſchieden. Dieſe Eintheilungen werden bei den Antiphlogiſtikern um 1790 etwa herrſchend.

Die Eintheilung in Sauerſtoff- und Waſſerſtoffſäuren datirt von 1812,

Digitized by Google

um welche Zeit die Exiſtenz der letzteren von den meiſten Chemikern zugegeben wurde.

Ansichten über die Conſtitution der Säuren.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenſtande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretiſche Chemie am wichtigſten iſt, zu den Anſichten über ihre Conſtitution, über die Urſache ihrer gemeinſamen und charakteriſtiſchen Eigenſchaften.

Becher.

Am früheſten finde ich eine hierher gehörige theoretiſche Anſicht bei Becher ausgeſprochen. Nach der durch ihn hauptſächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generaliſiren, daß man nämlich die analogen Eigenſchaften verſchiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinſamen Beſtandtheil beruhend anſah, ſprach er auch in ſeiner Physica subterranea 1669 für die Säuren aus, daß ſie ihre ſaure Eigenſchaften einer Urſäure verdanken, als deren verſchiedenartige Verunreinigungen die verſchiedene Säuren gewiſſermaſſen zu betrachten ſeien. Alle Salze betrachtete Becher als Miſchungen einer elementaren Erde mit Waſſer; daraus entſtehe beſonders das Acidum primigenium oder universale, welches ſich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verſchiedenen Säuren hervorbringe. Dieſe Urſäure ſcheint er am reinſten in der Salzſäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt ſei, gefunden zu haben; Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus, iſt der kürzeſte Ausſpruch, den er über dieſen Gegenſtand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzſäure ſcheint übrigens ſchon Glauber für das urſprünglich allein ſaure Weſen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er iſt indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß ſich etwas Genaueres angeben ließe.)

Die mit Becher gleichzeitigen Chemiker berückſichtigten die Frage weniger, durch welche Urſache die gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren hervorgebracht werden.

Sylvius.

Sylvius de le Boë ſpricht ſich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles Aetzende und Scharfe dieſe Eigenſchaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß ſomit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Miſchung enthalten. — Lemery.

N. Lemery, den Anſichten getreu, die wir ihn über die Urſache der Affinitätserſcheinungen entwickeln ſahen (II. Theil, Seite 308 f.), ſucht dies Gemeinſame der Säuren darin, daß ihre Moleküle ſpitzig ſind, und die verſchiedenen Wir-

Digitized by Google

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. Lemery.

kungen der verſchiedenen Säuren in der verſchiedenen Geſtalt jener Spitzen. In ſeinem Cours de chymie (1675) drückt er ſich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces crystaux sont composéz de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penétre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verſchiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinſamem in der Zuſammenſetzung berührt er gar nicht.

Eine ähnliche Anſicht, daß das Sauerſein mit einer beſonders ſcharfen und ſchneidenden Form der kleinſten Theilchen der Säuren zuſammenhänge,

Mayow.

hatte auch Mayow (vergl. bei der Geſchichte der Schwefelſäure); doch behauptete dieſer auch, in allen Säuren ſei Ein gemeinſamer Beſtandtheil. Mayow nahm (in ſeinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Beſtandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Anſichten

Digitized by Google

über die Atmoſphäre in dieſem Theil); derſelbe Körper, glaubte er, bringe die verſchiedenen Säuren hervor, indem er ſich mit verſchiedenen ſaliniſchen Subſtanzen verbinde. Er faßt ſeine Anſichten zuſammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüſſig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fixa nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur exacuanturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur. Anſichten über die Conſtitution der Säuren. Mayow.

Was Becher über eine Primitivſäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten ſei, nahm Stahl wieder auf; ſeine Meinung darüber hat er vorzüglich in ſeinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen« (1723) ausgeſprochen und noch in mehreren anderen ſeiner Schriften angedeutet; bündiger zuſammengefaßt wurde ſie von ſeinen Schülern, die alle darin übereinſtimmen, als ſeine Anſicht anzugeben, daß die Schwefelſäure die einzig für ſich ſelbſt weſentlich ſalzartige Subſtanz, der einzige ſalzartige Grundſtoff ſei, welcher durch ſeine mit verſchiedenen anderen nicht ſalzartigen Subſtanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen ſalzartigen Gemiſchen erzeugen könne. Unter ſalzartig wird aber in der Stahl'ſchen Schule vorzugsweiſe ſauer verſtanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der ſtärkſten Säure das eigentliche Muſterbild eines Salzes. Weiter aber ſoll nach Stahl jene Univerſalſäure, die Schwefelſäure, einzig und allein ein Grundſtoff zweiter Ordnung ſein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Waſſers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen ſalzartigen Subſtanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpeterſäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivſäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiſton vereinigt ſei, die Salzſäure für Primitivſäure, die durch ein mercurialiſches Princip verdünnt ſei, von welchem letzteren übrigens Stahl ſelbſt ſagt, er wünſche, daß das Daſein dieſes beſonders von Becher vertheidigten Grundſtoffes ebenſo gut beſtätigt Stahl.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Säuren. Stahl.

sein möge, als das des Phlogistons. So versicherte auch Stahl, er habe die Schwefelsäure in Salpeter- und Salzsäure verwandelt, und aus dieser letzteren die Primitivsäure wieder hergestellt, ohne indeß über seine Versuche Genaueres anzugeben.

Diese Theorie über die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern suchte die Ursache der gleichen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalt an einem an und für sich nicht sauren Stoff, sondern alle hielten die Erklärung für besser, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derselben Ursäure seien, deren letzteren saure Eigenschaften durch die Vereinigung mit anderen Substanzen modificirt würden. Darüber, welches diese Ursäure sei (die bei den verschiedenen Schriftstellern als Acidum primigenium, primitivum, primordiale, universale, catholicum u. a. bezeichnet wird), theilten sich später die Meinungen, doch blieb Stahl's oben besprochene Ansicht

Macquer.

die am meisten herrschende; auch Macquer war Anhänger derselben, und in seinem Dictionnaire de chymie (1778) findet man sie als die wahrscheinlichste Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J.

J. F. Meyer.

F. Meyer, daß ein besonderes ätzendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in diesen übergehe und das er Acidum pingue nannte, auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften aller Säuren

Sage.

sei; Sage bemühte sich 1777, die Phosphorsäure zur Ursäure zu erheben, aber schon 1786 hatte er seine Ansicht geändert und nahm eine besondere Feuersäure, acide igné, an, die der Ursprung aller anderen Säuren sei; diese Feuersäure gebe, mit Phlogiston und Wasser vereinigt, die Lebensluft (den Sauerstoff), mit Phlogiston im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Wasserstoff); je nach den Beimischungen erscheine sie als Phosphorsäure, wie in den thierischen Körpern, oder als Schwefelsäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpetersäure und Salzsäure.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo solche allgemeine und durch keine Versuche unterstützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoisier hatte eine andere Art zu forschen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er sich, auf experimentalem Wege das Gemeinsame in ihrer Zusammensetzung aufzufinden; er fand es in der Substanz, die schon Mayow unter seinem Spiritus nitro-aëreus verstanden zu haben scheint, und welche Lavoisier genauer als Sauerstoff kennen lehrte.

Digitized by Google

Etwas früher als Lavoiſier hatte zwar ſchon Scheele (in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerſtoff) den Urſprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« ſagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerweſen, mit Phlogiſton verbunden, beſtehe, und es iſt wahrſcheinlich, daß alle Säuren ihren Urſprung von der Feuerluft erhalten.« Später entwickelte er ſeine Meinung deutlicher, aber in einer Weiſe, welche von Lavoiſier's Anſichten weit entfernt iſt. Nach Scheele beſteht die Lebensluft aus ſaliniſcher Materie, Waſſer und wenig Phlogiſton; wird ihr ein Theil des Phlogiſtons entzogen, ſo entſteht Luftſäure (Kohlenſäure), wird ihr alles Phlogiſton entzogen, Salpeterſäure. Scheele's Vorſtellung entſprach ſomit der in den erſten Jahrzehnten unſeres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zuſammenſetzung der Säuren nicht.

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. Scheele.

Lavoiſier begründete dieſe, auf zahlreiche eigene Unterſuchungen geſtützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in ſeinen Forſchungen über dieſen Gegenſtand begünſtigt. Die Entwicklung ſeiner Anſichten über dieſen Gegenſtand haben wir ſchon im I. Theil (Seite 308 f.) beſprochen, und brauchen hier nur an die wichtigſten Momente zu erinnern, welche Lavoiſier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerſtoff beruhen, war der Grundſtein, auf welchen er ſeine Theorie aufbaute. An ſie ſchloß ſich zunächſt die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerſtoff ſei; daß die Salpeterſäure Sauerſtoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorſäure aus Phosphor und Sauerſtoff beſtehe, bewies er 1777; ebenſo folgte aus ſeiner Erkenntniß des Verbrennungsproceſſes, daß die ſchweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerſtoff entſtehe. Die Zuſammenſetzung der Schwefelſäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerſtoff und ſchweflige Säure. Auf dieſe Thatſachen geſtützt, hielt Lavoiſier ſeit 1778 den Gehalt an Sauerſtoff für etwas allen Säuren Gemeinſames und für die Urſache ihrer ſauren Eigenſchaften, und gab ihm demgemäß den Namen: ſäureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoiſier's Syſtem wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerſtoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Beſtandtheil theils ein darſtellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorſäure ꝛc.), theils ein nicht darſtellbarer, wahrſcheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und

Lavoiſier.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Flußsäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Bestreitung der Lavoisier'schen Säuretheorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

H. Davy.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

ſchaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in ſeiner Theorie der chemiſchen Proportionen) darauf aufmerkſam, daß der Sauerſtoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten ſei, ſondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerſtoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerſtoff in dieſer Beziehung ſich vollkommen indifferent verhalte, indem ja ſeine Verbindungen ebenſo wohl die ſtärkſten Salzbaſen als die ſtärkſten Säuren ſeien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er ſich vereinige. So entfernte man ſich jetzt von der Anſicht, daß die Urſache der gemeinſamen Eigenſchaften der Säuren in dem gemeinſamen Gehalte an Einem Elementarbeſtandtheil zu ſuchen ſei; ebenſo wenig, wie Berzelius in den Sauerſtoffſäuren den Sauerſtoff als dieſe Urſache anerkannte, hielten andere Chemiker in den waſſerſtoffhaltigen Säuren den Waſſerſtoff dafür. Gay-Luſſac hielt es 1815 für wahrſcheinlich, daß in der Chlorwaſſerſtoffſäure das Chlor, in der Jodwaſſerſtoffſäure das Jod u. ſ. w. das Acidificirende ſei, meinte aber doch, in der Nomenclatur ſei das Gemeinſame zu berückſichtigen, und der Name Waſſerſtoffſäuren für ſolche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektronegativeren Beſtandtheil einer Säure für den ſäurenden Theil derſelben, und ſah in dem Waſſerſtoff der Waſſerſtoffſäuren die ſäurungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. ſ. w. das ſäurende Princip; in ſeinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich ſtellte er das Chlor neben den Sauerſtoff, und auf ſeine Autorität hin betrachteten viele Chemiker dieſe beiden Subſtanzen als Säurebilder; wie der Sauerſtoff mit dem Schwefel, ſo vereinige ſich das Chlor mit dem Waſſerſtoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy ſeine Anſichten in anderer Weiſe, und was er da vorbrachte, iſt der Ausgangspunkt der Discuſſionen über die Conſtitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt ſind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerſtoff und über die Zerſetzung der chlorſauren Salze durch Säuren, äußerte er ſich dahin, daß in dem Jodſäurehydrat die ſauren Eigenſchaften mit dem Gehalt an Waſſerſtoff in Verbindung ſtehen, daß der Waſſerſtoff in dieſem Körper erſetzbar ſei durch Metalle, und daß man ſich in dieſer Weiſe die Conſtitution der jodſauren Salze denken könne; daß dem Waſſerſtoff ein weſentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuſchreiben ſei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerſtoff Säuren bilde. Ebenſo betrachtete er es hier als wahr-

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chlorsauren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chlorsauren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstofffauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlorsäure und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als olches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsauren und salpetersauren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die qualitates occultas in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolecüle (corpuscular arrangement) bedingt. Daß die schwefelsauren und die salpetersauren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsauren oder salpetersauren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chlorsaures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chlorsaure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlorsäure als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

Digitized by Google

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorſäurehydrat im Auge hat, worin er Waſſerſtoff einerſeits und Chlor und Sauerſtoff andererſeits annimmt, und wiederum macht er dieſe Anordnung deßhalb, weil er an einen Zuſammenhang zwiſchen dem Gehalt an Waſſerſtoff und dem ſauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorſaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er iſt nicht der Anſicht, daß das Chlorſäurehydrat die Waſſerſtoffſäure eines zuſammengeſetzten Körpers ſei, der ſich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte.

Anſichten über die Conſtitution der Säuren. H. Davy.

Erſt mit der Ausſprechung der letzteren Anſicht iſt aber der Schritt gethan, der die Frage über die Conſtitution der Säuren in der Form erſcheinen läßt, wie die Gegenwart ſie discutirt. Dulong *) betrachtete zuerſt (1816) ein ſog. Säurehydrat in der Art, daß er den Waſſerſtoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Beſtandtheil in ihr annahm; er zuerſt betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, beſtehend aus einem Element und einem zuſammengeſetzten Körper, und die Salze analog als beſtehend aus Metall und dieſem zuſammengeſetzten Körper. An der Oxalſäure entwickelte er ſeine Anſicht ausführlicher; in dem ſog. Hydrat erklärte er den Waſſerſtoff und die Kohlenſäure für die näheren Beſtandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Waſſerſtoffſäure der Kohlenſäure. In ähnlicher Weiſe betrachtete er das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat als Waſſerſtoffſäuren zuſammengeſetzter Salzbilder.

Dulong.

Dulong's Anſicht fand bei ihrer Aufſtellung den entſchiedenſten Widerſpruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten ſie als zu Abſurditäten führend. Von den Beweiſen, die man gegen ſie geltend machte, will ich hier nur

---

*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in ſeinem ſechszehnten Jahre trat er in die polytechniſche Schule ein, und widmete ſich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um ſich ganz phyſikaliſchen und chemiſchen Unterſuchungen hinzugeben. Bei der Unterſuchung des Chlorſtickſtoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach ſeiner Heilung die Verſuche darüber fortzuſetzen. Er wurde ſpäter Profeſſor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wiſſenſchaften; dieſe ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beſtändigen Secretär für die Naturwiſſenſchaften, welche Stelle er jedoch ſeiner Geſundheitsverhältniſſe wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher ſchon Profeſſor der Phyſik an der polytechniſchen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derſelben ernannt. Er ſtarb 1838.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Säuren. Dulong.

einen von Gay-Lussac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es scheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren noch die Elemente des Wassers als wesentliche Bestandtheile enthalten; daß man glaubte, diese Salze bestehen aus sog. wasserfreier Säure und Ammoniak, mit Krystallisationswasser, welches eigentlich nicht zu ihrer Constitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat sagte Gay-Lussac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être evidemment soutenue.

Solche Beweise waren damals schlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen sie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Wassers mit denen der Sauerstoffsäure und des Ammoniaks nothwendig vereinigt sein müssen, damit sich ein sog. sauerstofffaures Ammoniaksalz bilden könne. Aber die Ansicht, welche aus jenen Beweisen gegen die Gültigkeit der Dulong'schen Theorie hervorgegangen war, erhielt sich länger; länger dauerte es, bis die Wasserstofffäurentheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Lösung der schwierigsten Probleme in unserer Wissenschaft versucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geschichte der Chemie weit hinausführen. Die Geschichte der Ansichten über die Säuren ist in dem Vorhergehenden soweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Ansichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben ist.

Digitized by Google

Entwicklung der Kenntniſſe über die Alkalien und Erden.

Erſte Erkenntniß alkaliſcher Subſtanzen.

Die beſonderen Eigenſchaften der Aſche und der Flüſſigkeit, welche durch Behandlung der erſteren mit Waſſer entſteht, mußten ſchon früh bemerkt werden. Die erſten Mittheilungen über alkaliſche Subſtanzen ſind uns von den Iſraeliten zugekommen, und ſie betreffen vorzüglich ihre auflöſenden und deßhalb reinigenden Eigenſchaften; Aſche wurde von dieſem Volk bereits bei dem Waſchen gebraucht, und als zu demſelben Zweck angewandt wird von ſeinen Schriftſtellern eines Stoffs unter dem Wortlaut neter erwähnt, welcher das nitrum der Römer, die heutige Soda, geweſen zu ſein ſcheint. Unter den Griechen kannte Ariſtoteles die Bereitung eines ſalzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzaſche und Abdampfen, ohne aber der beſonderen Eigenſchaften weiter zu erwähnen. Dioskorides verweilt vorzugsweiſe bei den mediciniſchen Eigenſchaften der Soda, die er unter verſchiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, Oel aufzulöſen. Ebenſo Plinius, der noch ihrer Fähigkeit, ſich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß ſie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar iſt, und daß ſchon damals ſtatt ihrer ein aus Holzaſche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde.

Dies waren ungefähr die Kenntniſſe, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der ſpeciellen Geſchichte des Kali's und Natrons darüber handeln. Bei den Arabern findet ſich die Kenntniß, Alkali durch Verkohlung des Weinſteins zu gewinnen, und der Name Alkali ſtammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten ſoll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze iſt, die zur Potaſchebereitung vorzüglich angewandt wurde.

Erkenntniß der verſchiedenen Alkalien.

So viel iſt den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erſte Erkenntniß eines fixen Alkali's vorauszuſchicken. Flüchtiges Laugenſalz war den Alchemiſten ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erſt viel ſpäter

Digitized by Google

Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klaproth, Karsten und Hermbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pnëum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung der verschiedenen alkalischen Substanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinsteins als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Jatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatze zu dem der Acidität bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alcali

Digitized by Google

fixum, volatile, occultum u. ſ. w.; ebenſo Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergiebt ſich aus den Angaben über die Kennzeichen dieſer Körperklaſſe, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Definition der Alkalien.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerſt dafür angab, gehört das Aufbrauſen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieſes Theiles ſchon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrauſens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entſtehung des spiritus sylvestris ſpricht. Sylvius de le Boë, ſagt ausdrücklich in ſeiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrauſen zeige immer das Zuſammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescentia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. Lemery in ſeinem Cours de chymie definirt 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnaist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulöſen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze geſprochen hat, welches man durch Auslaugen der Aſche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appellé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt Boyle in ſeinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugenſalz) (1684) beſonders hervor, daß die Laugenſalze die Eigenſchaft haben, mit Säuren aufzubrauſen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche ſich zwar ſonſt wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrauſen nicht zeigen, wundert er ſich in ſeiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Digitized by Google

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen sagt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732): Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque. Demachy in seinen nach Juncker's Conspectus chemiae bearbeiteten Elements de Chymie (1757), welche die Ansichten der Stahl'schen Schule sehr genau ausdrücken, sagt gleichfalls: Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides. Und so blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Ansicht, daß das Aufbrausen mit Säure eine wesentliche Eigenschaft der Alkalien, daß ihre Umsetzung in einen Zustand, wo sie mit Säuren nicht mehr aufbrausen, ein Herausführen aus ihrem ursprünglichen Zustande sei. Wie man von dieser Vorstellung abkam, und richtigere Begriffe über die Effervescenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Ansichten über die Kausticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteristischen Eigenschaften der ersteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verschwinden. So charakterisirt schon van Helmont die Laugensalze: Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adiungit, perimit, und das ganze iatrochemische System war auf diese gegenseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien basirt. Hiernach ist es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieses Merkmal der laugensalzigen Natur einstimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünstler überzeugt waren, daß, was alkalisch ist, auch die Säuren neutralisire, so stritt man doch bald, ob, was die Säuren neutralisire, deßhalb allein schon ein Laugensalz zu nennen sei. So ereifert sich Kunkel in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschienen ist): Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchylia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus

Digitized by Google

apparet. Kunkel ſpricht ſich gegen eine ſolche Erweiterung des Begriffs Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugenſalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definirt in ſeinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtſchaft hat und ſich mit ihnen vereinigt: Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aquea aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphureo-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt. — Auf die Anſichten, welche man hinſichtlich des Unterſchiedes zwiſchen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkaliſchen Körper zurückkommen. Definition der Alkalien.

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakteriſirung der Alkalien aufſtellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieſer Beziehung ſchon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erſte, welcher genauer dieſe Reactionen ſtudirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugenſalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß ſie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herſtellen.

Mit den Angaben, wie dieſe Merkmale der Alkalien feſtgeſtellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen ſchließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Löſungen in Säure und Aehnliches angeht, iſt theils ſchon (z. B. bei der Geſchichte der Wahlverwandtſchaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lohnt ſich in Bezug darauf nicht ausführlichere Beſprechung.

Unterſuchen wir jetzt vielmehr, welche Anſichten man über den Unterſchied zwiſchen kauſtiſchen und efferveſcirenden Alkalien hatte, und wie man die erſteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte. Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Die Erkenntniß der Kauſticität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalke machte. Es müſſen dieſe ſo alt ſein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beſchreibt das Brennen des Kalkes genau; dieſer gewinnt Erſte Erkenntniß der Kauſticität.

Digitized by Google

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

nach ihm dadurch δύναμιν πυρωτικὴν, δηκτικὴν, καυστικήν, eine feurige, beißende, kaustische Wirksamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das seine hauptsächlichste Eigenschaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die medicinisch-interessanten Eigenschaften berücksichtigend, sagt Nichts von den Erscheinungen, die der gebrannte Kalk mit Wasser zeigt, wohl aber bespricht er, daß er in diesem Zustande sich mit Oel vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser hervor. Zu jener Zeit auch schon wußte man die Eigenschaften desselben auf andere alkalische Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die schlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirksamer zu machen und so eine verfälschte, der guten ähnlich wirkende herzustellen suchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Asche mit Kalk genommen werde, also durch Kalk kaustisch gemachtes Alkali.

Erste Erkenntniß der Kaustricität.

Die Bereitung des kaustischen Kali's mittelst Kalkes ist den Arabern und den abendländischen Alchemisten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verschiedene Substanzen; Geber z. B. sagt in seiner Schrift de investigatione magisterii, das sal alcali werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, krystallisirtes kohlensaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzasche, und hier giebt er die Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kaustisch zu machen, werde ich bei der Geschichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Basilius Valentinus.

Bei Basilius Valentinus finde ich zuerst eine Ansicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kaustricität an Alkali angedeutet; und die Vorstellung, welche er sich über diesen Gegenstand machte, schien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beste Erklärung dafür abzugeben. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Das Sal des Weinsteins per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit sich feuerbeständig), »sonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn sie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erscheint schon die Meinung, daß es ein besonderer Stoff sei, welcher den Kalk kaustisch mache, daß

Digitized by Google

dieſer Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinſtein- ſalz kauſtiſch mache. Dieſe Anſicht blieb lange die herrſchende; beim Brennen des Kalkes, dachte man ſich, nehme dieſer Feuermaterie oder etwas Aehnliches in ſich auf, und gebe dieſe beim Löſchen mit Waſſer theilweiſe, beim Behandeln mit Laugenſalz an dieſes letztere vollſtändig ab. In dieſer Weiſe meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, etwa Schwefelſäure, auf, welche beim Benetzen mit Waſſer die Erhitzung verurſache. Dieſe Anſicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, ohne jedoch eine richtigere an deren Stelle ſetzen zu können. Beſonders klar ſpricht ſich Sylvius 1659 in ſeiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo aus; er zeigt zuerſt den Unterſchied zwiſchen Effervescenz und Fermentation, und bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Waſſer von beiden verſchieden ſei. Dieſes aber komme davon her, daß durch das Waſſer die bei dem Brennen des Kalkes abſorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed nec ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung oder Aufbrauſen) confundi debet, cum isthaec a concluso quidem prius calci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus iterum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenſo die Schärfung des Kali's durch Kalk vom Uebertragen dieſer Feuermaterie auf das erſtere ab; in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt er: La chaux sert à le (den calcinirten Weinſtein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se meslent parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant; und in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1709 entwickelt er noch weitläufiger, daß Kauſticität auf Gehalt an Feuermaterie beruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff, welcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von ſeiner Aufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her. Die Metallkalke ſeien dem Aetzkalk analog, allein in den erſteren ſei die Feuermaterie weit ſtärker gebunden, als in dem letztern, wo ſchon die Benetzung mit Waſſer hinreiche, ſie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche Feuermaterie enthalten, ſie aber bei Berührung mit organiſchen Subſtanzen leicht an dieſe abgeben und auf ſie wirken laſſen, ſind nach Lemery kauſtiſche. — Auch Homberg trat dieſer Meinung bei. In den Memoiren der Pariſer Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutraliſation der Säuren durch die Erden mit, und beſprach hier auch die Ur-

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Van Helmont.

Sylvius.

N. Lemery.

Homberg.

Digitized by Google

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

sache der Kausticität des Kalkes. Nachdem er auseinandergesetzt hat, daß man die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung (vergl. hierüber bei der Geschichte der Ansichten über die Metalle) nur durch die Annahme einer Fixirung von Feuermaterie erklären könne, fährt er fort: Etant donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, je ne vois pas de difficulté d'admettre la même chose dans la chaux vive; et supposant que la chaux vive contient des particules du feu, qui sont fort agissantes, nous pouvons fort bien comprendre, que la chaux vive pourra produire certains effets, tandis qu'elle n'aura pas encore perdu les particules du feu, et qu'elle ne les produira plus, lorsque les particules du feu l'auront quittée (nach dem Benetzen mit Wasser). Ebenso spricht sich Kunkel 1677 in seinen chymischen Anmerkungen von den principiis chymicis und später in seinem Laboratorium chymicum geradezu dahin aus, daß bei der Aetzendmachung des Kali's oder Ammoniaks durch Kalk sich ein corrodirender Stoff, den er eine Säure nennt, mit ihnen vereinige, welcher vorher mit dem Kalke verbunden gewesen sei. Auch Stahl, der in seinem Specimen Becherianum (1702) die Aetzkraft des Kalkes besprochen hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu finden, doch ist mir der Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar; was er besonders hervorhebt, ist die Trennung des Wassers von der Erde, welche durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhitze sich mit Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salzartiger Stoff zu werden. Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu beweisen, daß ein ätzendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten werden kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers zuvor einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird auf die Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aetzendmachung des Alkali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie näher kommt, als alle früheren. In Juncker's Chemie findet sich jener Vorgang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutralen und alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die Laugensalze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enthalten; ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure man sie verbindet. Das Weinsteinsalz enthält noch eine gewisse Menge dieser Säure, wird es mit Aetzkalk behandelt, so wird ihm diese Säure meist entzogen; es wird alkalischer als vorher, d. h. kaustisch. Boerhave

Kunkel.

Stahl.

Neumann.

Juncker.

Boerhave.

Digitized by Google

1732 meint mit den meiſten der damaligen Chemiker, daß das Aetzende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert ſich aber nicht beſtimmt, ob er die Aetzendmachung des Weinſteinſalzes als eine Uebertragung des Aetzenden aus dem Kalk anſehe. Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkſtein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam? fragt er in ſeinen Elementis chemiae. Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Andere Chemiker ſuchten die Kauſticität des gebrannten Kalkes aus anderen Urſachen zu erklären, zum Theil auf ſehr unrichtige Betrachtungen geſtützt, wie denn z. B. Brand in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweiſen ſuchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, ſcharfe Theile, welchen er ſeine Schärfe verdanke; das laſſe ſich durch Deſtillation deſſelben mit Urin beweiſen, wo ſie ſich entwickeln. Die faſt allgemein angenommene Anſicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß dieſe ſich auf das Alkali übertragen laſſe, daß Kauſtiſchwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff ſei. Auch Macquer, der dieſe Anſicht ſpäter beſtritt, pflichtete ihr früher bei, wenigſtens iſt mit ihr ganz im Einklang, was er in ſeinen Eléments de chymie pratique (1751) über die Aetzendmachung des Kali's ſagt: Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, aquiert une si grande causticité. Cette question nous parait une des plus délicates et des plus difficiles à resoudre que nous offre la chymie. Brand. Macquer.

Bis hierher hatte man zwiſchen ſolchen Laugenſalzen, welche mit Säuren effervesciren, und ſolchen, die es nicht thun, keinen weſentlichen Unterſchied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieſelben Körper, nur von verſchiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieſelbe Säure von verſchiedener Stärke machen kann. Das Aufbrauſen mit Säuren wurde erſt ſpäter als das Weggehen eines beſtimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung geweſen iſt. Viele Chemiker ſahen noch um 1700 dieſes Aufbrauſen nicht als eine Ausſcheidung einer luftförmigen Subſtanz an, ſondern nur als einen mechaniſchen Tumult; ihre Anſicht drückt N. Lemery Genauere Unterſuchung der Effervescenz.

Digitized by Google

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

1675 in ſeinem Cours de chymie gut aus, wenn er ſagt: L'alcali est une matière terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Efferveſcenz ſich entwickelt, ſo werde ich genauere Angaben darüber in der ſpeciellen Geſchichte der Kohlenſäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewieſen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Efferveſciren eines Alkali's dem Aetzendſein deſſelben entgegenzuſetzen. Man war ſogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren ſich entwickelnde Gas ganz von den erſteren herrühre; Hales meinte in ſeinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Deſtillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung ſichtbar wurde, ſondern das Waſſer aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatiſchen Apparat in dieſe zurückſtieg — die Säuren ſeien Körper, welche viele Luft abſorbiren, und die Luftentwicklung bei Miſchung von Alkalien mit Säuren komme theilweiſe von den letzteren her. Dieſe Unbeſtimmtheit in den Meinungen über die Efferveſcenz und ihren Zuſammenhang mit der Kauſticität dauerte fort, bis Black ſeine Arbeiten dieſem Gegenſtande zuwandte, und über die Urſache der Kauſticität der Alkalien Anſichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Genauere Unterſuchung der Efferveſcenz.

Black.

Black wurde zu dieſen Unterſuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinſichtlich der verſchiedenen Wirkſamkeit der verſchiedenen Arten kauſtiſchen Kalkes in Bezug auf die Auflöſung der Harnſteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwaſſer werde zu dieſem Zweck am beſten aus Kalkſtein gemacht, und dieſes ſei beſſer, als das mit gebrannten Auſterſchalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm ſich vor, verſchiedene ſolcher kauſtiſcher Körper zu unterſuchen, und 1755 bereits lagen als Reſultate dieſer Forſchung die Beweisführung, daß die Magneſia eine beſondere Erde ſei, und die Aufdeckung des Unterſchiedes zwiſchen ätzenden und efferveſcirenden Laugenſalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch ſeiner Arbeiten bekannt geworden

Digitized by Google

ſind, geht hervor, daß er anfänglich ſelbſt an die Exiſtenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk dieſen kauſtiſch mache, und ſich von ihm an Alkalien übertragen laſſe. In einem ſeiner erſten Experimente unterſuchte er, ob dieſe Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieſer lange Zeit der Luft ausgeſetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müſſe hierbei leichter werden, allein er fand, daß er ſchwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabſorption ſtattfindet. Er ſtellte nun entſprechende Verſuche mit Magneſia an; zuerſt ſtellte er feſt, daß die mit Säuren aufbrauſende Magneſia bei dem Glühen ſtark an Gewicht abnimmt, daß ſie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren brauſt, aber doch mit ihnen ganz dieſelben Salze bildet, wie nicht geglühte Magneſia. Er nahm ſich jetzt vor, die Subſtanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magneſia weggeht, und deren Abſcheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläſernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage verſah, und erhitzte die erſtere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur ſehr geringe Menge Waſſer, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete ſich Black's Gedankengang ſpecieller darauf, daß hier ein Gas entwichen ſein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl daſſelbe Gas ſein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba ſich entwickelt Er unterſuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflöſung von calcinirter Magneſia in Säure durch mildes Laugenſalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches ſie nach der Fällung effervescirend macht, und fand, daß ſie es nur von dem Laugenſalz nehmen könne. Es müſſen alſo auch die Laugenſalze im effervescirenden Zuſtande das Gas in ſich enthalten, welches bei dem Glühen von magnesia alba ſich aus dieſer entwickelt, und ſie verbinden ſich weiter nur mit Säuren, indem ſich dieſes Gas ausſcheidet; bei der Niederſchlagung eines Magneſiaſalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magneſia, mit welcher vereinigt es ſich niederſchlägt. Er machte zur Beſtätigung dieſer Anſicht noch einen quantitativen Verſuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löſte ſie dann in Schwefelſäure auf, was ohne Aufbrauſen vor ſich ging; die Löſung ſchlug er mittelſt Pottaſche nieder. Der Niederſchlag wog, gewaſchen und getrocknet, faſt genau ſo viel, wie die urſprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt ſich in jeder Beziehung wie dieſe; die Pottaſche hatte an die

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Black.

Digitized by Google

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu effervescirender magnesia alba zu werden. Er untersuchte das Gas, welches sich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es besonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identisch ist mit dem bei der Gährung sich entwickelnden Gas.

Black.

So kam Black zu dem Schlusse, daß die effervescirenden Erden und Alkalien ein Gas als Bestandtheil in sich enthalten, welches aus den ersteren durch Hitze austreibbar ist, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von diesem Gas befreiten Alkalien und Erden ätzend sind, und daß ihre Aetzbarkeit also nicht auf einem Gehalt an einem besondern Stoff beruht, sondern ihnen im ganz reinen Zustande eigenthümlich ist; daß sie ätzend gemacht werden durch Abscheidung der fixen Luft; daß der Aetzkalk die Alkalien kaustisch macht, nicht durch Abgabe einer ätzenden Materie an sie, sondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieser Gasart erkannte er, daß sie die Alkalien in einem gewissen Grade neutralisirt, durch Verbindung mit ihnen ihre ätzenden Eigenschaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Ursachen des Kaustischseins und Nichtkaustischseins der Alkalien Aufschluß zu geben, so wurde sie doch hartnäckig bestritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob sich die alte Ansicht, daß Kausticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche sich von einem Körper auf den andern übertragen lasse, mit neuer Kraft. Dies geschah namentlich in Meyer's Theorie über das **Acidum pingue.**

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienstvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in seinen »Chymischen Versuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöschten Kalkes, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Ansicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angesehen, daß sie die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Wasser; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhitze, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieser sei es, welche ihn ätzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugensalze seien die eigentlichen Alkalien, so rein man sie darstellen könne,

Digitized by Google

und das Aufbrauſen mit Säuren komme ihnen als eine weſentliche Eigenſchaft zu. Brauſen ſie mit Säuren nicht auf, ſo komme dies daher, weil ſie ſchon mit einem ſäureähnlichen Körper verbunden ſeien; ſo z. B. brauſe eſſigſaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelſäure auflöſe. Nach dem Brennen des Kalkes brauſe er nicht mehr mit Säuren; es müſſe ihm alſo ein ſäureähnlicher Stoff zugetreten ſein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche ſich während des Brennens mit ihm verbinde, müſſe ſelbſt ſaurer Natur ſein. Um dieſer Feuermaterie einen chemiſchen Namen zu geben, bezeichnete ſie Meyer als acidum pingue, fette Säure, aus dem Grunde, weil die ſeiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ätzenden) eine fettähnliche Beſchaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen laſſen. Die ätzenden Alkalien ſind alſo nach Meyer Mittelſalze, beſtehend aus Alkali und acidum pingue; die Darſtellung derſelben geht aus von der des Kalkſalzes, welches erhalten wird, indem man das acidum pingue bei ſeinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kali-, Natron- und Ammoniakſalz z. B., werden dargeſtellt durch Zerſetzung des Kalkſalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalkſalze die Säure, und werden dadurch ätzend, während der Kalk, ſeiner Säure und ſomit der Urſache ſeiner Kauſticität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalkſalze wird aber das acidum pingue theilweiſe ſchon durch Waſſer ausgetrieben, und da es faſt reine Feuermaterie iſt, ſo muß eine ſtarke Erhitzung ſtattfinden.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

So weit iſt gegen die Meyer'ſche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems aus, nichts einzuwenden; ſie bekümmert ſich nicht um die quantitativen Erſcheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom acidum pingue iſt die letzte bedeutende theoretiſche Leiſtung der Richtung, welche durch die Aufſtellung der phlogiſtiſchen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräſentirt dieſe Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wiſſenſchaft durch conſequente Erklärung und Zuſammenfaſſung iſolirter Thatſachen erwuchſen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenſo iſt der Umſturz der Theorie vom acidum pingue das Vorſpiel der Widerlegung der ganzen Phlogiſtontheorie; in allen Einzelnheiten gleichen ſich die Reform der Lehre von der Kauſticität durch Black und die ſpätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoiſier; in allen Einzelnheiten entſprechen ſich die Einwürfe, welche die Anhänger der

Digitized by Google

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalks. Meyer.

ältern Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf welchen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man sich endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's Theorie und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in Harmonie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, welche die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modificationen, die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei der speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werden.

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Vernachlässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrechen, die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinungen zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum pingue in gar zu vielen Fällen als Vehikel zu gewagten Erklärungen gebraucht; auf dem Gehalt an ihm sollte die Kausticität der Alkalien beruhen, und es sollte auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften der Säuren sein. In den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sollte, wäre also die stärkste Kausticität zu suchen; diese aber ist in ihnen vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als durch das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei der Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidum pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermaterie, welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. Somit stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons überein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte mit Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken von Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern vielmehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch das acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Körper, des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum pingue, welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Säure verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch die Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennung von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in der Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer kann

Digitized by Google

man durch die Hitze der Sonnenſtrahlen, wenn man ſie auch durch ein Brennglas verſtärkt, Kalk nicht kauſtiſch brennen. Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die ſcheinbare Einfachheit ſeiner Erklärungsweiſe, der Umſtand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenſchaft, das Aetzendſein, durch den Gehalt an einer beſtimmten Subſtanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenſchaft auf nichts weiter beruhen ſollte als auf dem Verluſt eines Beſtandtheils, ließen viele Chemiker an die Exiſtenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktiſcher Chemiker, für Alles, was die Aetzendmachung der Alkalien angeht, ſo beſtimmte und brauchbare Vorſchriften gab, daß dieſe Operationen nach ſeinen Angaben beſſer gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Richtigkeit ſeiner theoretiſchen Anſichten betrachtet wurde.

Zwiſchen den Anhängern Black's und Meyer's entſpann ſich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweiſe beſchäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aetzendwerden etwas auf, und iſt dies die Urſache der Kauſticität; oder verliert er etwas, und iſt dies die Urſache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber dieſe Fragen äußerten ſich viele Chemiker und mit ſehr verſchiedenen Anſichten. Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Für Black's Lehre erklärten ſich offen zuerſt mehrere ſeiner Landsleute. David Macbride, der ſpäter als Wundarzt ſich rühmlichſt bekannt gemacht hat, trat in ſeinen Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc. (1764) der Anſicht bei, daß das Kauſtiſchwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demſelben Sinne äußerte ſich Cavendiſh in ſeiner 1766 erſchienenen Arbeit über die Kohlenſäure.

Zu dieſer Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutſche Chemiker hingen ihr an; unter den franzöſiſchen vertheidigte ſie hauptſächlich Baumé, und ſtützte ſich auf ſie in den Erklärungen, welche er in ſeinem Manuel de chymie 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, ſeine Anſicht an die ſchon von Lemery ausgeſprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und ſeine Erklärungen ſind ſonſt die von Meyer gegebenen.

Digitized by Google

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aetzkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ätzenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ätzende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aetzendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kausticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verrathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia, welche von 1786—1796 unter dem Titel: Collectanea ad botanicam etc. spectantia fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

Digitized by Google

tigkeit allerdings der Meyer'ſchen Theorie zur großen Beſtätigung gedient hätte, daß man nämlich vermittelſt der Hitze der Sonnenſtrahlen Kalk nicht kauſtiſch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte Wiegleb, auf verſchiedene, nicht von ihm ſelbſt angeſtellte, aber ihm doch zuverläſſig erſcheinende Verſuche ſich berufend. Er vergaß hier, daß dieſe Frage längſt ſchon erledigt war, inſofern als eine bekannte Thatſache daſtand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennſpiegels allerdings an Gewicht zunehmen, und daß alſo die Feuermaterie, welche dieſes hier bewirken ſollte, mit der identiſch ſein muß, die durch Verbrennung irdiſcher Stoffe entſtehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung mit Kalk dieſen ätzend machen ſollte. Das Letztere zeigte aber noch beſonders der Wiener Apotheker Johann Jacob Well in ſeiner »Rechtfertigung der Black'ſchen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb dagegen gemachten Einwürfe« (1771), der das Experimentum crucis anſtellte, und Kalk vermittelſt eines Brennſpiegels kauſtiſch brannte, ihn auch ſo zubereitet mit ganz denſelben Eigenſchaften begabt fand, welche auf gewöhnliche Weiſe gebrannter Kalk hat. Das Letztere beſtätigte auch Bucholz in ſeinen »chemiſchen Verſuchen über das Meyer'ſche acidum pingue« (1771). Allein noch gaben die Anhänger dieſer Lehre die Sache nicht verloren; die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Waſſer glaubten ſie durchaus nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der Kalk bei dem Brennen eingeſogen habe, erklären zu können. Der Greifswalder Profeſſor der Chemie, Chriſtian Ehrenfried Weigel, hielt es namentlich in ſeinen Observationibus chemicis et mineralogicis (1771), feſt, daß dieſe Erſcheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemiſche Verbindung beſtimmt erweiſe, ohne daß er jedoch für dieſelbe Meyer's Ideen über das acidum pingue in ihrem ganzen Umfange anerkannte. Well veröffentlichte deßhalb abermals eine »Forſchung in die Urſache der Erhitzung des ungelöſchten Kalkes, nebſt einigen freimüthigen Gedanken über die deſſen Erhitzung bewirken ſollende Feuermaterie« (1772) und ſuchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines ſolchen hypothetiſchen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit ſeiner Anſicht beſondern Anklang zu finden. Weigel replicirte; beſonders aber glaubte Wiegleb die Exiſtenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den Anmerkungen, die er zu ſeiner Ausgabe von Vogel's Lehrſätzen der Chemie machte, eine Erklärung, welche die Anſichten Black's und die der Anhänger

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Digitized by Google

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

einer Feuermaterie versöhnen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen fixe Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem erstern Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner Dissertatio de aëre fixo (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechselungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irrthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines acidum pingue ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen ätzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte; der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Fleinsthal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen Annis Historico-Naturalibus (1769—1772) und in seinen Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus (1772); seine Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuches 1783.

Digitized by Google

Ueberſetzung des Macquer'ſchen Wörterbuches 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöſchten Kalk nothwendig anzunehmen ſei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage ſeines Werkes (1778) die Aetzbarkeit des gebrannten Kalkes und ſeine Erhitzung mit Waſſer ſehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ätzenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, dieſe Erſcheinung zeigen, nur aus dieſer Urſache den Zuſammenhang organiſcher Körper aufheben und ſich als kauſtiſch ausweiſen.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Die Frage, ob die Kauſticität neben dem Freiſein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer beſondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erſt dann allgemein entſchieden, als Lavoiſier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieſer Gelehrte ausgeſprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerſpruch angenommen wurde. In ſeinen Opuscules physiques et chymiques hatte Lavoiſier 1774 auch die Kauſticität und ihren Gegenſatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Anſichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, ſondern er ſprach ſie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoiſier giebt hier einen Bericht über die verſchiedenen Anſichten hinſichtlich der Kauſticität; ſeine Angaben über Black's Theorie ſind ſehr trocken, kurz und unbefriedigend; um ſo vollſtändiger werden die Anſichten über das acidum pingue und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, ſo daß die Sache wirklich in dieſer Darſtellung ausſieht, als ob der Standpunkt der Wiſſenſchaft der Art ſei, daß ihm die Hypotheſe einer Feuermaterie als Urſache der Kauſticität bisher am beſten entſprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Anſicht geweſen ſei, die nicht überzeugt habe. Nachdem ſo der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutraliſirt, und die Sache noch gar nicht entſchieden ſcheint, entſcheidet ſie Lavoiſier, und zwar genau wie Black.

Erledigung des Streits über die Kauſticität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogiſtiſche Theorie die herrſchende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterſchieds zwiſchen kauſtiſchen und nichtkauſtiſchen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine beſondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kauſticität nicht mehr nöthig befunden. Ein beſonderer Grundſtoff des Aetzendſeins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch iſt der Glaube an ihn noch nicht ganz verſchwunden; die Homöopathen benutzen ſogar ſeine Heilkraft, wie denn

Digitized by Google

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereitung und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich über die Kausticität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtanner (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Destillat von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu haben glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destillation von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wasser in concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer Streitpunkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt hatte. Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nämlich das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig gebildet sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den Gang kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Punktes ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur wenig geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches aus den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin aus, daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es nur in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser aufschwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung über den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert sich

Basilius Valentinus.

Basilius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, daß er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung schon existirend angenommen habe; indeß ist sein Ausspruch nicht bestimmt; er sagt nur: im Rebenholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht also nicht aus, daß es erst durch die Verbrennnng erzeugt werde. Auf diesen Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sich die Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsus in seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharmacopoea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemicum (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Févre in seinem

Hiärne.

Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne spricht sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin aus,

Digitized by Google

daß zwar das flüchtige Laugenſalz, welches man bei der trocknen Deſtillation von Gewächſen manchmal erhalte, als erſt unter dem Einfluß der Hitze gebildet anzuſehen ſei, daß aber das fixe Alkali, welches ſich aus der Aſche der Pflanzen ziehen laſſe, in den letzteren ſchon vor der Verbrennung enthalten geweſen ſei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation des sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und ſuchte beſonders für dieſe Holzart die Präexiſtenz des Alkali's ſchon vor der Verbrennung zu beweiſen. Seine Anſicht war, das Alkali ſei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung werde die Säure zerſtört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geſchaffen. Er bereits ſuchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auflöſungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzuſtellen.

Ansichten über die Entſtehung der Alkalien.

Bourdelin.

Aber ſehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengeſetzte Anſicht, daß das Alkali keineswegs ſchon gebildet in der Pflanze exiſtire, ſondern daß es vielmehr erſt durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten ſchon van Helmont und Boyle, und zwar ſagt Letzterer (deſſen Zweck es iſt, nachzuweiſen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu betrachten ſei, ſondern eher als erſt gebildet, als zuſammengeſetzt angeſehen werden müſſe) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als ſolches, nur dem Feuer ſeine Entſtehung verdanke. Im Chemista scepticus (1661) erklärt er ſich folgendermaßen: Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incineratorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quamvis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter incinerationem, nequit produci. Den erſten ausführlichen Beweis für dieſe

Boyle.

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Profeſſor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenſchaft er durch Macquer 1770 erſetzt wurde. Er ſtarb 1777. Seine chemiſchen Schriften beſchränken ſich auf wenige, in den Memoiren der Pariſer Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Digitized by Google

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Core.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Core zu führen, von welchem ein Discourse denying the praeexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Fäulniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl. Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingeäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holze die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

Lemery.

Stahl.

Digitized by Google

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe ſie ſich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen dieſe Theile einander ganz nahe, und würden ſomit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Stahl beruft ſich noch auf folgenden Verſuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche ſich durch große Ergiebigkeit an feuerfeſtem Laugenſalz auszeichnen. Man trockne ſie und ziehe ſie mit Weingeiſt aus, ſo lange dieſer etwas aufnimmt. Das ſo extrahirte Holz behandle man mit kochendem Waſſer; dieſes werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlaſſen. Allein durch Erhitzen des Rückſtandes aus dieſem Waſſer erhalte man kein wahres Laugenſalz, denn der Weingeiſt habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müſſe, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechſelnde Behandlung mit Weingeiſt und mit Waſſer habe man die Beſtandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung ſonſt bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde. Anſichten über die Entſtehung der Alkalien. Stahl.

In eben der Weiſe äußert ſich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung ſaurer Salze in alkaliſche, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1717 enthalten, und beweist ſeine Anſicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie ſich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, ſei die Hälfte Waſſer, ein Viertel Alkali oder alkaliſche Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Deſtillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen ſaures Waſſer ziehen; der Rückſtand in der Retorte ſei eine Erde, aus welcher ſich kein alkaliſches Salz ausziehen laſſe. In jenem ſauren Waſſer betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen beſtimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Waſſer ſei, laſſe ſich leicht erweiſen; laſſe man gereinigten Salpeter ſo lange ſchmelzen, bis er keine Blaſen mehr werfe, ſo verliere er die Hälfte ſeines Gewichts; löſe man die Maſſe in Waſſer auf, ſo erhalte man wieder die urſprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (ſechzehn Unzen) die Hälfte Waſſer und vier Unzen Säure, ſo können nur vier Unzen alkaliſche Erde darin ſein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; dieſe müſſen, nach Geoffroy, ſich nothwendig erſt bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden. St. F. Geoffroy.

Digitized by Google

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese Deductionen, obwohl auf Versuche gegründet, in denen Alles falsch ist, fanden damals Beifall; über die Entstehung des feuerfesten

Neumann.

Laugensalzes sprach sich ganz in demselben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkalischen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen ist, und von jener Zeit an glaubte man fast allgemein, alles Alkalische in der Natur sei ein secundäres Product, das flüchtige Laugensalz werde durch Fäulniß, das feuerfeste durch Verbrennung aus Säure, Phlogiston und elementarer Erde zusammengesetzt. Wie diese Zusammensetzung vor sich gehe, darüber waren die Begriffe etwas

Demachy.

unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Uebersetzung von des Letztern Conspectus chemiae folgendermaßen zusammen: Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu. — Die Hauptsache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden sei. Die Ansicht jener Zeit über

Boerhave.

diesen Gegenstand repräsentirt Boerhave so gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in seinen Elementis chemiae (1732) zu beweisen sucht, daß alles fixe Laugensalz nicht von Anbeginn der Erde bestanden habe, sondern daß, was davon vorhanden ist, erst durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden sei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfesten Laugensalzes angegeben hat, sagt er weiter: Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus. Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerstört, so zeige sich kein Laugensalz. Perpendere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in

Digitized by Google

praesentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, per tempus cariosa iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum alkalini fixi dederunt. Das Alkali gehöre alſo der Pflanze gar nicht als conſtituirender Beſtandtheil an, weder ihrem Safte noch ihren feſten Theilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum docet, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; sive humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Iterumque pronunciamus, conflari ignis urentis actione, non operatione naturali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave ſtellt nun noch einmal ſeinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, und beweiſt die Entſtehung des Alkali's bei der Verbrennung beſonders noch durch die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem Verbrennen geben; ſo wenig als dieſes Glas, ſo wenig ſei auch das Alkali Beſtandtheil der unverſehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui experimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcalinos, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda esse per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, aeque hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de cineribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate conficitur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegetante, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino fatendum.

Ansichten über die Entſtehung der Alkalien. Boerhave.

Eine ſolche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend ſein. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Anſicht, das Alkali präexiſtire in den Pflanzen ſchon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Experimente gehörig zu unterſtützen wußten. Der Erſte, welcher gültige experimentelle Beweiſe für die Präexiſtenz der Alkalien in den Pflanzen gab, war Marggraf, welcher eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand in den Schriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang ſeiner Arbeit war der, daß er zu zeigen ſuchte, in einem natürlichen Pflanzenſaft, oder in einem Theil eines ſolchen, wie in Weinſtein und Sauerkleeſalz, laſſe ſich fixes Alkali nachweiſen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes oder ſeiner feſten Theile vorausgegangen ſei. Er führte an, daß Weinſtein in kochendem Waſſer aufgelöst und mit Kreide geſättigt eine Lauge gebe, welche auf Zuſatz von Salpeterſäure ſchöne Salpeterkryſtalle liefere; in den letzteren ſei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; alſo müſſe dies auch

Marggraf.

Digitized by Google

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlußfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: Analecta de Tartaro (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

Spielmann.

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine Institutiones Chemiae (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

Digitized by Google

in einer Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Ansicht Macquer's anführen, der Alles zu Gunsten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am sorgfältigsten gesammelt hat. Gegen diese Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; Bergman erklärte sich in seinen Anmerkungen zu Scheffer's chemischen Vorlesungen (1775) dagegen, vorzüglich aber Wiegleb*), welcher die von Marggraf angestellten Versuche wiederholte, und in derselben Richtung weiter fortsetzte (in seinen chemischen Versuchen über die alkalischen Salze, 1774). Wiegleb suchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali schon in den nicht verbrannten Pflanzen präexistire, sondern auch, daß in diesen alles Alkali fertig gebildet enthalten sei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden sei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung ansehnlich mehr desselben erhalte, als ursprünglich dagewesen sei. Diese Theorie gab also die Präexistenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Ansichten waren schon länger ausgesprochen worden; Henkel hatte sich bereits 1722 in seiner Flora saturnizans dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis Macquer als der letzte und bedeutendste Vertheidiger dieser Lehre auftrat. Widersprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden sich entgegengesetzten Parteien, die man so zu vermitteln suchte; Spielmann behauptete, in dem Weinstein sei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und Wiegleb, in ihm sei da schon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — Macquer in

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Wiegleb.

*) Johann Christian Wiegleb, geboren 1732 zu Langensalza, starb als Oberkämmerer und Apotheker daselbst 1800. Die deutsche Pharmacie und die wissenschaftliche Chemie verdanken ihm viel; seine vorzüglichsten Schriften sind: »Handbuch der allgemeinen Chemie« (1ste Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit Schlegel, 1793); »Chemische Versuche über die alkalischen Salze« (1774); »Revision der Grundlehren von der chemischen Verwandtschaft der Körper« (1777); »Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit« (1790 — 1791); »Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie« (1777). Auch als Uebersetzer war er sehr thätig.

Digitized by Google

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Macquer.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unverfehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung weit weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

Erledigung der Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Mässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

Digitized by Google

die (irdenen) Tiegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei ſtarkem Feuer mehr von dem Laugenſalz auf, und bei gelindem weniger. In dieſer Art fand Alles, was man für die künſtliche Hervorbringung der Laugenſalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung. Anſichten über die Entſtehung der Alkalien.

Dieſe irrige Anſicht hätte ſich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbeſtritten geblieben wäre; er hatte dieſer Anſicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derſelben ſind alle Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems. Mit dem Umſturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogiſtiſchen Theorie betrachtete man jenen Gegenſtand vorurtheilsfreier, und ſeit dieſer Zeit iſt über die Präexiſtenz der Laugenſalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Anſicht, daß ſie nur unter dem Einfluß des Feuers geſchaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend ſcheint dies jetzt zu ſein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier ſehen wir wieder, — wie in ſo vielen Beiſpielen, welche uns die Geſchichte der Naturwiſſenſchaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwiſchen entgegengeſetzten Anſichten man erſt zu Reſultaten gekommen iſt, deren Inhalt man jetzt als ſich ganz von ſelbſt verſtehend anzuſehen gewohnt iſt.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretiſche Frage über die Alkalien, die hinſichtlich ihrer Conſtitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkaliſcher Subſtanzen angeführten Eigenſchaften zu dieſen rechnete.

Wie ſchon oben angegeben wurde, gab das feuerfeſte Laugenſalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewiſſer Beziehung analoge, Subſtanzen mit ihm in eine Klaſſe zuſammenſtellen zu laſſen. Von dem Alcali fixum findet man das Ammoniak als Alcali volatile zuerſt bei den Jatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterſchieden. Eine weitere Unterſcheidung des feuerfeſten Alkali's in ſog. vegetabiliſches und mineraliſches (Kali und Natron) machte man erſt 1736. Eintheilung der Alkalien.

Dieſe Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte ſich bald in der Eintheilung der alkaliſchen Subſtanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer unterſuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollſtändigung deſſen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müſſen wir alſo noch

Digitized by Google

Einiges in Betreff der früheren Betrachtungen und Eintheilungen der Erden hinzufügen.

Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen. Definition derselben.

Als gemeinsame Kennzeichen der Erden dienten im Anfang der Entwicklung chemischer Kenntnisse vorzüglich die Feuerbeständigkeit und die Unlöslichkeit im Wasser; auf letzteres Kennzeichen war man hauptsächlich durch den Umstand verleitet gekommen, daß man für Erden, wie die Kalkerde z. B., welche keineswegs unlöslich sind, als den reinen Zustand den kohlensauren ansah. Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser sind die distinguirenden Eigenschaften der Körper, welche schon die Alchemisten unter dem Collectivnamen Erde bezeichnen, und bleiben fortwährend die charakteristischen Merkmale für die Erden, denen die verschiedenen Chemiker noch verschiedene andere, mehr untergeordnete, hinzufügen. Den Begriff der Erde bestimmte Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) sehr vollständig, indem er ihn gab: Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens. Die Feuerfestigkeit wurde stets als ein wesentliches Kennzeichen der Erden anerkannt, und es erregte deßhalb vieles Aufsehen, als Marggraf 1768 eine wahre aber flüchtige Erde durch Destillation des Flußspaths mit Schwefelsäure erhalten haben wollte; der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerlöslichkeit bestimmte noch Bergman, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden solle, mindestens noch in dem Tausendfachen seines Gewichts an siedendem Wasser unlöslich sein müsse.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darstellbare Substanzen in ihrem Zusammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Ansichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundstoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegten, wie denn z. B. Becher darunter geradezu Element verstand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Queckſilber bezeichneten hypothetischen Grundstoffe verglasbare, brennbare und mercurialische Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Ansicht war, es existire Eine Primitiverde, und was man als besondere Arten von Erden unterscheide, seien nur Spielarten und Verunreinigungen jener ersten Erde. Für diese Primitiverde hielt Becher die verglasbare Erde, und Stahl und alle Anhänger des phlogistischen Systems, selbst noch Macquer, folgten ihm darin nach; die ver-

Digitized by Google

glasbare Erde glaubte man am reinſten in dem reinen Kieſel zu ſehen.

Entdeckung der verſchiedenen Erden.

Doch wurde bald von den Chemikern eingeſehen, daß die Suppoſition einer Primitiverde als des hauptſächlichen Beſtandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieſer Körper hat, als die empiriſche Aufſtellung ſolcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir raſch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterſchieden waren die Kieſelerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche ſich mit Säuren verbinden. — Mehr nach phyſikaliſchen Kennzeichen als nach chemiſchen, und von den letzteren hauptſächlich die Einwirkung des Feuers bei Zuſatz verſchiedener Subſtanzen berückſichtigend, theilte Pott in ſeiner Lithogeognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch ſich darüber auszuſprechen, ob er eine dieſer Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verſchiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerſt entdeckte als eine von dem Kalk weſentlich verſchiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derſelbe that 1760, wie auch Black ſchon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in ſeiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieſelerde als einfache Erdarten unterſchied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinſchaftlichen Grundſtoff beſitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzuſehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Oxyde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hiſinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich ſtellte Berzelius 1828 die Thorerde feſt, und Moſander entdeckte ſeit 1839 das Lanthanoxyd und die daſſelbe begleitenden Erden.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

Hier iſt wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuſchalten, die ſich ſpäter als aus ſchon bekannten Körpern beſtehend ausweiſen. Bergman glaubte in ſeiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine beſondere Erde annehmen zu müſſen, da dieſer Edelſtein nach ſeinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieſelerde enthalten könne;

Digitized by Google

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

allein ſpäter, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), ſprach er nicht mehr von dieſer vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edelerde unterſchieden worden war. — Wedgewood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Löſung in Salzſäure durch Zuſatz von reinem Waſſer gefällt werde; er nannte ſie Auſtralerde, auch als Sydneia wurde ſie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote ſtehenden kleinen Menge des auſtraliſchen Sandes nur Kieſelerde, Thonerde und Eiſenoxyd fand, und Hatchett zeigte 1798, daß dieſe wirklich ſeine alleinigen Beſtandtheile ſeien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantſpath ſei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieſelerde und Thonerde beſtehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem ſächſiſchen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Aguſterde nannte, weil ſie mit Säuren geſchmackloſe Salze bilde; Vauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff ſelbſt fanden aber 1803, daß dieſe vermeintliche neue Erde baſiſch phosphorſaurer Kalk ſei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Thelike, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Anſichten über die Conſtitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren ſchwediſchen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber ſchon 1820 als problematiſch bezeichnete, und 1824 als baſiſch phosphorſaure Yttererde erkannte.

Erkenntniß des Verhältniſſes zwiſchen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

Frühe hatte man ſchon bemerkt, daß verſchiedene Erdarten ſehr verſchiedene chemiſche Eigenſchaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos iſt, während andere ſich mit ihnen zu Mittelſalzen verbinden und in dieſer Hinſicht ſich den Alkalien anſchließen. Solche Erden nannte man ſchon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenſchaften erkannt hatte. Dieſe alkaliſche Eigenſchaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu ſehr verſchiedenen Anſichten über die Urſachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrſchende geweſen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutraliſire, ein verborgenes Alkali in ſich enthalten müſſe, und ſuchte an ihre Stelle eine Theorie zu ſetzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in ſeiner Zuſammenſetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Digitized by Google

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutraliſiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß dieſe Erde alkaliſcher Natur ſei (vergl. Seite 26). Indeß wurde doch die Bezeichnung alkaliſcher Erden in der Folge ſtets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterſchied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die erſteren durch die letzteren aus ihren Auflöſungen gefällt werden, und die alkaliſchen Erden insbeſondere dadurch, daß ſie Säuren ſättigen können. So waren die hauptſächlichſten Schritte gethan, welche unſerer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogiſtiſchen Theorie ſtellten zwar zuerſt auch noch die Erden, ohne ſie weiter abzutheilen, den Laugenſalzen gegenüber, aber ſchon Fourcroy unterſchied 1793, in ſeinen Elements d'histoire naturelle et de chimie, von der Kieſelerde und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als substances salinoterreuses, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebſt dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er dieſen überhaupt alle Subſtanzen zuzählte, welche die Säuren vollſtändig neutraliſiren können. Mit dieſen verſchiedenen Anſichten war die Claſſification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die baſiſchen Subſtanzen befolgt; man unterſchied Alkalien, alkaliſche und eigentliche Erden. Wie man ſpäter neben dieſe Subſtanzen auch die Metalloxyde als baſiſche Körper ſtellte, werden wir in dem Abſchnitt über die Salze ſehen; wie die Glieder jeder der genannten Klaſſen von baſiſchen Subſtanzen ſich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufſtellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kieſelerde, hinweggenommen wurde, kann erſt bei der ſpeciellen Geſchichte der betreffenden Subſtanzen beſprochen werden.

Erkenntniß des Verhältniſſes zwiſchen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

In Beziehung auf die Conſtitution der Alkalien, zu deren Geſchichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres ſchon oben bei der Mittheilung der Anſichten über die Kauſticität angeführt. Ich habe eben noch eingeſchaltet, in welcher Weiſe man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog ſind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Conſtitution der Alkalien und die der Erden ſpäter in Eins zuſammenfällt. Wie ſich unſere heutigen Kenntniſſe über dieſen Gegenſtand heranbildeten, wollen wir jetzt betrachten.

Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden.

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerſt Meinungen

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Lemery.

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausgesprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstanden seien, Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen; alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen Becherianum ausdrückt.

Stahl.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Diese Hypothesen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Chemikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit der Annahme dieser Meinung fielen die früheren Ansichten über die Constitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemischen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausgebildet hatten. Es wurden hier die Metallkalke für einfache Körper gehalten; ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht, verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Beziehung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe fruchtloser Versuche angestellt, um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten; Bergman in seiner Sciagraphia (1782) äußerte sich bereits, daß der Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalke gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

Digitized by Google

dem Kali ſei dieſer erdige Beſtandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutſcher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 geleſenen Abhandlung dahin erweiterte, dieſe Erden ſeien mit Phlogiſton zu den genannten Alkalien verbunden; allein dieſe Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräſentanten des phlogiſtiſchen Syſtems zur Zeit ſeiner Bekämpfung nicht angenommen. Ansichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden.

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogiſtiſchen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Syſtems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte ſich für dieſe Subſtanzen bald, daß ſie mit Wahrſcheinlichkeit als zuſammengeſetzte betrachtet werden müſſen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalke, wurden als Verbindungen, und zwar als ſauerſtoffhaltige, erkannt; mit Zuverſicht zog hieraus ſchon Lavoiſier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden ſolche Verbindungen ſeien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemiſch einfachen Körpers ſprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zuſammenſetzung der erſteren vermuthe; in ſeinem Traité élémentaire (1789) ſprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallſalzen die Säure und die Baſis ſauerſtoffhaltig ſei, auch wohl in den Erdſalzen die Baſis ſauerſtoffhaltig ſein müſſe, und daß die Erden wahrſcheinlich Oxyde ſeien, deren Metalle zum Sauerſtoff größere Affinität haben, als Kohle, und deßhalb nicht reducirbar ſeien. Dieſe Vermuthung Lavoiſier's ging alſo zunächſt auf die Erden; für dieſe beſtimmte er im Voraus, daß ſie Oxyde ſeien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zuſammenſetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen ſeiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerſtoff für das Band hält, welches die Säure ſich mit der Baſis vereinigen laſſe, ſich indirect als wahrſcheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien dieſe Anſicht gehabt habe. Lavoiſier.

Dieſe Vorausſagung Lavoiſier's ſchien ſich in der That bald beſtätigen zu ſollen. Ruprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Tondy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem ſtudirte, machten nämlich 1790 ihre Verſuche über die Metalliſirung Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metalliſirung der Erden.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

der Erden bekannt. Ihre ersten Versuche gingen dahin, die Erde des Tungsteins und des Wasserbleies (die Wolfram- und Molybdänsäure) zu metallisiren. Es mußten sehr unreine Zusätze oder sehr eisenreiche Tiegel angewandt worden sein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Tiegels bestanden zu haben scheinen, hatten das specifische Gewicht 6,8, wenn mit Wolframsäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänsäure zu metallisiren versuchte. Durch den scheinbar guten Erfolg ermuthigt, suchten sie jetzt auch die Baryterde zu metallisiren, und im stärksten Feuer erhielten sie (aus den zugesetzten Kohlen und dem Tiegel) auch wieder metallische Körner vom spec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angesehen wurden. Es kam bei allen diesen Operationen wenig darauf an, was man in den Tiegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht starkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man so gut Metallkörner als aus der schwefelsauren und der salpetersauren. Darauf versuchten sie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metallische Körner vom spec. Gew. 7,3; ebenso ergab die Kalkerde Metallkörner vom spec. Gew. 6,6, aus deren Auflösung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeschlagen haben sollen. Alle diese Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieselerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein österreichischer Lieutenant Tihavsky setzte diese Reductionen fort; er erhielt auf demselben Wege auch aus der Alaunerde Metallkörner, allein er erklärte sich bald, wie noch mehrere andere österreichische Chemiker, z. B. der verdienstvolle Jacquin der jüngere, dahin, daß die so erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, sondern phosphorsaures Eisen seien (dies schien es ihnen in der Analyse zu sein; es war Phosphoreisen). Auch Klaproth (1791), der alsbald die Versuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Wassereisen (vgl. Hydrosiderum) als metallisirte Baryterde zu sein schien; ebenso erklärte Savaresy aus Neapel seinen Versuchen zufolge die Sache. Vollständig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuschung durch Westrumb nachgewiesen in seiner »Geschichte der neu entdeckten Metallisirung der einfachen Erden, nebst Versuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discussion über die Zusammensetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

Digitized by Google

der bis gegen 1800, wo neue Hypotheſen darüber aufgeſtellt wurden. Curaudeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Verſuchen, daß Waſſerſtoff und Stickſtoff in der Zuſammenſetzung des Kali's enthalten ſeien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 daſſelbe Reſultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Queckſilberoxyd und Kali erhitzt Salpeterſäure und Waſſer gegeben haben ſollten. Curaudeau's Verſuche wurden von einer Commiſſion des Pariſer Inſtituts für ungenügend erklärt. Aufſehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Anſichten über die Zuſammenſetzung der Alkalien und Erden aufſtellte, welche an die früheren Hypotheſen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorſtehenden von Curaudeau ſich anſchloſſen. Aus Verſuchen, die er gemeinſchaftlich mit Deſormes angeſtellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Beſtandtheilen die Kalkerde und den Waſſerſtoff, und das Natron die Bittererde und den Waſſerſtoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde ſeien nicht einfach, ſondern die erſtere beſtehe aus Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickſtoff, ſo daß ſich Kalkerde und Bittererde nur durch verſchiedenen Stickſtoffgehalt unterſcheiden. Hiernach wären die letzten Beſtandtheile der Alkalien und Erden Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff.

Anſichten über die Conſtitution der Alkalien und Erden. Curaudeau. Guyton de Morveau.

Dieſe Schlußfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Subſtanzen angeſtellten, Verſuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterſtützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Anſichten der Chemiker. Ebenſo wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn ſie gleich im Anfange dieſes Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe ſchon im zweiten Theile (Seite 283) ſeiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zuſammenhange dieſer Grundſtoff ſeiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden ſteht. Einen ähnlichen Grundſtoff glaubte er noch in verſchiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus dieſen Subſtanzen erhalten ſollte, wenn man ſie in Salzſäure auflöſe, mit Ammoniak niederſchlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlenſaurem Kali fälle. Der Niederſchlag, der dann entſtehe, ſei ein ſtarkes Alkali, und verwandle ſich, was das Merkwürdigſte iſt, dem galvaniſchen Strome ausgeſetzt an dem poſitiven Pole in Flußſpathſäure. Dieſe Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen ſie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Verſuche um ſo weniger gelangen, je beſſere che-

Winterl.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

mische Kenntnisse der hatte, welcher sie anstellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten sich nicht länger in der Reihe der alkalischen Substanzen, und ebenso wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugestanden. Wohl aber wurde man durch alle diese verunglückten Versuche vorsichtiger in den Hypothesen über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden, und die Ansicht, daß sie durch chemische Mittel unzerlegbar seien, schien befestigter als vorher. Ueberrascht wurden somit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß sich das Kali wie das Natron durch die galvanische Elektricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darstellen lasse. Bald wurden Davy's Versuche wiederholt und bestätigt, bald seine Ansicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Oxyde darstellbarer Metalle seien, obgleich Gay-Lussac und Thénard eine Zeilang dagegen behaupteten, diese Metalle seien als Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff anzusehen. Die heutige Lehre von der Zusammensetzung der fixen Alkalien ist von Davy's Versuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweise hinzu, daß auch die Erden die gleiche Constitution haben, daß auch sie Oxyde darstellbarer Metalle sind. Berzelius und Pontin reducirten zuerst die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, stellten sie aber nur mit Quecksilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metallische Basis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieselerde stellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus diesem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den wasserfreien Chlorverbindungen, deren Darstellung 1826 Oerstedt gelehrt hatte. So wurde für die verschiedenartigsten Erden gefunden, was Davy zuerst für die feuerfesten Alkalien festgestellt hatte, daß sie Oxyde sind. Ueber die einzelnen historischen Umstände hinsichtlich der Darstellung dieser verschiedenen Metalle habe ich in der speciellen Geschichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenso wie ich die Erkenntniß der Constitution des Ammoniaks erst bei der ausführlichern Besprechung dieser Substanz abhandeln werde, da derselben in der allgemeinen Geschichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Classification und die Kausticität Erwähnung ge-

H. Davy.

Digitized by Google

ſchehen konnte, das genauere Studium ihrer Zuſammenſetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforſchung der Conſtitution aller anderen alkaliſchen Subſtanzen aus der unorganiſchen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterſtattung über die Erkenntniß der alkaliſchen Subſtanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir dieſen Gegenſtand als beendigt anſehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weiſe man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engern Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntniſſe über die eigentlichen Salze.

Erkenntniß des Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung deſſelben in den Salzen.

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, geſprochen; hier haben wir die Anſichten über die Salze im engern Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Baſen, zu betrachten.

Der Gegenſatz zwiſchen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, ſobald die Chemie eine wiſſenſchaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieſer Gegenſatz beſtimmt ausgeſprochen.

Sehr verſchiedene Anſichten hatte man darüber, in welcher Art dieſer Gegenſatz ſtattfinde, und in ſehr verſchiedener Weiſe bezeichnete man ihn und ſein Verſchwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieſes Gegenſatzes zwiſchen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man dieſe Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche ſich dann ergeben, weder ſaure noch alkaliſche Eigenſchaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir ſchon oben geſehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinſames, — ſo, daß man ſelbſt an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und ſomit dieſe Subſtanzen nicht als einander vollkommen fremde anſah, — allein dieſe Chemiker erkannten doch den Ge-

Digitized by Google

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung deſſelben in den Salzen.

gensatz zwiſchen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunkel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuſchrieb. Andere Chemikrr drücken dieſen Gegenſatz zwiſchen Säuren und Alkalien und das Aufheben deſſelben in den Neutralſalzen in anderer Weiſe, oft nur bildlich, aus; das Gemeinſame in ihren Ausſprüchen iſt nur, daß ſie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein paſſives Princip erblicken, und die Mittelſalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretiſchen Folgerungen Homberg's aus ſeinen Verſuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine beſtimmte Menge Säure neutraliſiren, folgendermaßen zuſammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verſchiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der paſſiven Kraft dieſer Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieſelben Quantitäten verſchiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieſer Säuren. Nach der Anſchauungsweiſe, die N. Lemery vorzugsweiſe vertrat, daß nämlich die Säuren ſpitzige, die Alkalien hingegen poröſe Körper ſind, nannte man auch die Säuren corpora implentia, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die erſteren auch corpora masculina, die letzteren foeminina, und die eigentlichen Salze, welche weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der eigentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze paſſendere Benennungen, ſobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß ſich ein Mittelſalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegenſatz zu sal acidum und sal alcali; ebenſo bezeichnete auch Tachenius alle Mittelſalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel ſpäter erſt kommt die Bezeichnung Neutralſalz vor, und ſpäter noch der Ausdruck Neutraliſiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da ſagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutraliſiren kam erſt in Gebrauch, nachdem man die Mittelſalze als salia

Digitized by Google

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geſchah in der Meinung, die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, ſeien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterſchieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengeſetzten Subſtanzen von alkaliſchem und von ſaurem Charakter, salia acida und alcalina; die Mittelſalze ſind keins von beiden, alſo salia neutra. Dieſe Benennung wurde bald allgemein; ſo bedient ſich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bitterſalz sal quoddam neutrum; Boerhave faßt das Kochſalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als salia neutra zuſammen. Zu derſelben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den salibus simplicibus, entſtehenden Salze salia composita zu nennen. Stahl bezeichnet in ſeiner Betrachtung von den Salzen in demſelben Sinne das ſchwefelſaure Kali als ein doppeltes Salz, und Kunkel in ſeinem »Laboratorium« den Alaun als ein sal duplicatum; auch die Bezeichnung salia media ſtammt aus jener Periode.

Benennung der eigentlichen Salze.

Was nun als Sal salsum, medium, oder neutrum zu verſtehen ſei, darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei ſalzartigen Eigenſchaften (ſtarkem Geſchmack und Auflöslichkeit) weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterſchied man als Vitriole, obgleich ſchon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als ſolche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum curſirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Ueberſetzung treu iſt. Ex metallis etiam fiunt sales, heißt es hier, post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.

Anſichten über die Metallſalze.

Die ſpäteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die erſteren ſcheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu ſein; Albertus Magnus iſt der erſte Schriftſteller, bei welchem ſich die Bezeichnung findet, und zwar zunächſt für den Eiſenvitriol, welcher in ſeiner Schrift de rebus metallicis Erwähnung findet als atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur. Der Glas-

Digitized by Google

Ansichten über die Metallsalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieser Benutzung Anlaß gab *), war übrigens schon von den Alten bemerkt worden; Plinius sagt von dem in Druſen kryſtalliſirten (Eiſen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Waſſer ſich ausſcheidende Subſtanz bei ihm limus, Schlamm, genannt wird: Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. Baſilius Valentinus nennt jedes kryſtalliſirte Metallſalz Vitriol, den kryſtalliſirten Grünſpan, den Bleizucker, das ſalpeterſaure Queckſilber ſowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eiſenvitriol; in ſeinem letzten Teſtament, da, wo er von dem Univerſal der ganzen Welt handelt, ſagt er: »Der Vitriol iſt den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächſten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Kryſtall kann gemacht werden, denn Kryſtall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterſchied Paracelſus den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eiſenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechſelungen noch zuſammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entſtehe, und äußert ſich in ſeinem zweiten Tractat de generibus salium: »Darum, dieweil der Vitriol der Veneri« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt iſt, und iſt doch ein Salz, ſo wird er ein Mineral und nimmt ſein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüſſig und glänzend erſcheint, in ſeltſamer Form und Geſtalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, ſondern iſt frei ein Salz, das allein in der Säure ſteht, und nimmt ſein Corpus aus der Vermiſchung

*) Baſilius Valentinus giebt in ſeinem letzten Teſtament, da, wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortſpiel, ohne Grund, iſt. Er ſagt von der unreinen (Kupfer und Eiſen enthaltenden) Vitriollöſung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwaſſer genannt wird, haben es doch die alten weiſen Meiſter wegen ſeiner unausſprechlichen Tugend und Würdigkeit erhöhet, und Victriol oder Victriolum genannt, um der Urſach willen, weil ſein geiſtlich Oleum alle drei Principia aller victoriae in ſich hält und begreift.« — Richtiger giebt Agricola in ſeiner Schrift de natura fossilium die Ableitung an: Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitrioli nomen imposuit.

Digitized by Google

der Erden; aber der Vitriol nicht, ſondern allein aus der Vermiſchung der metalliſchen Corporen.« Anſichten über die Metallſalze.

N. Lemery definirt 1675 den Vitriol als ein minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse. Er berückſichtigt ſomit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu ſeiner Zeit zuerſt geſchah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten iſt; doch läßt er dies noch auf die Baſis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallſalze vitrioliſche Körper; an non videmus, acida cum metallis adunari in massas vitriolicas? fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, ſondern unter den Halbmetallen; er definirt ſie als semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia; doch zählt er nur ſolche auf (Eiſen- und Kupfervitriol), welche Schwefelſäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerkſam zu machen. Uneigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Waſſer, nicht anderer Analogien wegen, laſſen ſich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima atque iisdem arcte adhaerescentia, concrescunt una in glebulas, in aqua dilui aptas integre, sine ulla faece omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.

Faſt gleichzeitig mit dieſen Ausſprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbeſtimmt auf jedes Metallſalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelſalzen trennten, bereitete ſich ein richtigeres Verſtändniß vor, was unter den Vitriolen zu verſtehen ſei und in welchem Verhältniß ſie zu den Salzen ſtehen. C. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweiſe als Vitriole bezeichneten Körper ſämmtlich Schwefelſäure in ſich enthalten und ſalzartiger Natur ſind; in Folge dieſes wird der Name Vitriol von nun an den ſchwefelſauren Salzen ausſchließlich beigelegt; die ſchwefelſauren Metallſalze werden zuerſt, und dann auch alle anderen, den Neutralſalzen zugezählt. In dieſer Weiſe dehnt ſich der Begriff eines zuſammengeſetzten oder Mittelſalzes von den Alkali- und Erdſalzen auf die Metallſalze aus; um 1750 werden dieſelben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterſchied zwiſchen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Digitized by Google

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutet; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackerregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskrystallisirt, wurde als Salz betrachtet. Tachenius sprach in seinem Hippocrates chimicus 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt N. Lemery, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definirt als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure, erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten

Digitized by Google

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in ſeinen Elementis chemiae nicht als wahrſcheinlich an, daß die ſogenannten Neutralſalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entſtanden ſeien; er giebt zu, daß ſich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen laſſe, allein es laſſe ſich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer anſehen. Zu den Neutralſalzen rechnet er den Salmiak, das Kochſalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zuſammenſetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizuſtimmen. Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustis fuerit repertum. Er meint hiernach, das Salz habe eher beſtanden, als die Säure und das Alkali, alſo könne es nicht aus der Vereinigung dieſer Körper entſtanden ſein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochſalz gar kein Alkali enthalten ſei, worüber man die ſpecielle Geſchichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien ſieht er nicht als die eigentlichen Beſtandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man dieſe vermeintlichen Beſtandtheile ausſcheide und wieder vereinige, ſo erhalte man Subſtanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beſchaffenheit, als die urſprünglichen Salze waren. Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos. Wohl aber erkennt er die Zuſammenſetzung aus Säure und Alkali für die von ihm ſogenannten salina composita an, die er von den salibus neutris trennt, und definirt ſie nach der Zuſammenſetzung; als ſolche betrachtet er z. B. die eſſigſauren Salze.

Genauere Beſtimmung des Begriffs Salz nach der Zuſammenſetzung.

Die Begründung der neueren Anſichten darüber, was Salz zu nennen ſei, verdanken wir G. F. Rouelle*), deſſen Abhandlung über dieſen Ge-

Rouelle.

*) Guillaume François Rouelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine erſten Studien machte er in dem College zu Caën; ſpäter ſtudirte er zu Paris, wo er ſich als Apo-

Digitized by Google

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung. Rouelle.

genſtand in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1744 erſchien. Wie ſchwankend die Meinungen über dieſen Gegenſtand vor ihm waren, ergiebt ſich ſehr gut aus der Einleitung zu ſeiner Abhandlung, die wir zur Vervollſtändigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, ſagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils resistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war ſomit feſtgeſetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zuſammenſetzung gegründet; als Mittelſalz wurde

---

theker niederließ, und ſich bald in der Chemie ſo auszeichnete, daß er 1742 zum Demonſtrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inſpectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wiſſenſchaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum aſſociirten Mitglied. 1768 legte er ſeine Lehrſtelle nieder; 1770 ſtarb er zu Paſſy. Mehrere Abhandlungen von ihm ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitſchriften enthalten. Er hauptſächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in ſeinen Vorleſungen bildeten ſich viele der ausgezeichnetſten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts beſaß. — Weniger bedeutend war ſein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, geſtorben 1778), welcher dem vorher beſprochenen in ſeinem Lehramte folgte. Unter ſeinen chemiſchen Schriften nennen wir hier nur ſein Tableau de l'analyse chymique (1774).

Digitized by Google

jede Verbindung einer Säure mit einer Baſis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Subſtanz, die ſich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, iſt von den franzöſiſchen Chemikern in die Wiſſenſchaft eingeführt worden, und zwar kommt derſelbe ſeit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Beſtimmtheit ſagen, wer ihn zuerſt aufgeſtellt hat; Duhamel iſt einer der Erſten, die ſich ſeiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieſes Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze (1754) Aufſchluß geben, wo dieſer ſagt: J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en definissant génériquement le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide. (Eine der letzteren ähnliche Umſchreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Baſis nennen; die Subſtanz, welche in dem Kochſalze mit Säure verbunden iſt, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als materia illa, quae sali corpus praebet, bezeichnet.)

Genauere Beſtimmung des Begriffs Salz nach der Zuſammenſetzung.

Rouelle betrachtete nur die Zuſammenſetzung als den Charakter eines Mittelſalzes beſtimmend; er ſagte ſich zuerſt von der Anſicht los, daß jedes Salz geſchmackerregend und leichtlöslich ſein müſſe. In ſeiner Abhandlung über die Neutralſalze, welche die Memoiren der Pariſer Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralſalzen. Daß dieſe, der jetzigen ganz entſprechende, Meinung bei den zunächſt folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt ſich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir ſahen, daß ſelbſt noch Bergman und Kirwan eine beſtimmte Löslichkeit für ein weſentliches Kennzeichen jedes Salzes anſahen. Lavoiſier und ſeine Schule waren es erſt, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelſalz allen Zuſammenſetzungen von Säure und Baſis, ohne Rückſicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Betrachten wir jetzt die Anſichten über die Eintheilung der Mittelſalze. Von den ſauren und alkaliſchen Salzen trennte man dieſe ſchon länger, wie wir Seite 62 f. ſahen; auch geht aus dem oben Angeführten ſchon hervor, daß man früher unter den erſteren keineswegs das verſtand, was wir jetzt als ſaure und baſiſche Salze bezeichnen. Dieſe letztere Diſtinction der

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Mittelsalze geht gleichfalls von Rouelle aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralsalze von 1754 sprach er es zuerst aus, daß die Basen sich in verschiedenen Verhältnissen mit Säuren verbinden können. Er unterschied Neutralsalze mit Ueberschuß an Säure (sel neutres avec excès ou surabondance d'acide) als solche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig ist, um die Basis zum Mittelsalze zu machen; diese Salze werden nach ihm daran erkannt, daß sie leicht löslich und sogar an der Luft zerfließlich sind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meist mit Alkalien aufbrausen; — vollkommne oder salzige Neutralsalze (sels neutres parfaits ou salés), wo die Basis mit Säure genau gesättigt ist; diese haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Lösung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralsalze mit wenig Säure (sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide), die deßhalb schwierig oder gar nicht auflöslich seien, wie das Hornsilber z. B.; diese haben insofern den Charakter eines vollkommenen Neutralsalzes, als sie die Pflanzenfarben nicht ändern. Rouelle bestrebt sich hier besonders zu zeigen, daß in der erstern Klasse von Salzen, den Neutralsalzen mit Ueberschuß an Säure, die überschüssige Säure nicht bloß beigemischt, sondern wirklich mit der Basis chemisch verbunden ist. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation. Er zeigt dies in einer Weise, die erst viel später bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden ist. Das erste saure Salz, für welches er es zu beweisen sucht, ist der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales salzsaures Queckſilber, den Sublimat für salzsaures Queckſilber mit Ueberschuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten ist als im Calomel, beständig ist, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überschüssiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzsäure, als gewöhnlich in ihm enthalten ist, darstellen kann. Daß die überschüssige Säure im Sublimat chemisch gebunden sei, schließt er weiter daraus, daß sie in ihm in fester Gestalt enthalten ist, bei der Sublimation sich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflösung, sondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskrystallisirt. Also seien Calomel und Sublimat chemische Verbindungen des Queck-

Digitized by Google

ſilbers mit verſchiedenen Mengen von Salzſäure. Als weitere Beiſpiele für ſolche Salze mit verſchiedenem Säuregehalt nennt er den mineraliſchen Turpeth (baſiſch ſchwefelſaures Queckſilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zerſetzung der Auflöſung von Queckſilber in Schwefelſäure durch Waſſer in Löſung bleibe und kryſtalliſirt erhalten werden könne; die beiden Zerſetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Waſſer: das Algarothpulver und das in Löſung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenſo bei der Zerſetzung des ſalpeterſauren Wismuths mit Waſſer entſtehen; endlich den gewöhnlichen vitrioliſirten Weinſtein und den mit Vitriolſäure überſättigten (neutrales und ſaures ſchwefelſaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er ſich kryſtalliſirt darſtellen laſſe. Er ſchließt damit, daß alſo jetzt die Mittelſalze in drei Klaſſen zu theilen ſeien, die mit Ueberſchuß an Säure, die vollkommen ſalzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchſt wenig Säure verbundenen. Mit Recht ſagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étiologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Bei Rouelle wird alſo unter einem Neutralſalze verſtanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die ſauren und baſiſchen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralſalze bringt, ſchränken wir dieſen auf die Salze ein, welche er als sels neutres parfaits unterſchied. Die letztere Beſchränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch Bergman's eigenthümliche Definirung der Neutralſalze und ihre Unterſcheidung von den Mittelſalzen entſtehen konnte (vergl. folgende Seite), iſt ſeit der Ausbreitung des antiphlogiſtiſchen Syſtemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widerſacher an Baumé, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Anſichten in der Pariſer Akademie las, die in dem Journal de Médecine und der Gazette de Médecine gedruckt wurden; ſeine Einwürfe ſtellte Baumé in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée (1773) zuſammen. Er behauptete, die von Rouelle angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der ſalpeterſauren Löſung des Wismuths in ein Salz mit Ueberſchuß an Säure und in eins mit Ueberſchuß an Baſis habe nicht Statt; es ſcheide ſich hierbei ein Niederſchlag ab, der gar kein Salz ſei, denn man könne ihm durch Waſchen alle

Digitized by Google

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Säure entziehen; die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich abgeschieden habe, enthalte kein saures Salz, sondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure übersättigten vitriolisirten Weinstein sei der Ueberschuß der Säure nicht chemisch gebunden. Wenn man Vitriolsäure über Sand destillire, so hänge sie diesem an, wie in Rouelle's übersättigtem vitriolisirten Weinstein dem letztern, und doch sei im erstern Falle an chemisches Gebundensein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberschuß der Vitriolsäure an dem vitriolisirten Weinstein festhalte, sei nicht chemische Verwandtschaft, sondern eine Art Zusammenhang, der in der juxtaposition bestehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an Bayen, welcher die von jenem angegebenen Thatsachen in mehreren Abhandlungen, welche das Journal de Physique für 1774 und 1775 enthält, bestätigte und neue hinzufügte. Bergman, in seinen Anmerkungen zu Scheffer's (von ihm herausgegebenen) chemischen Vorlesungen (1775), trug gleichfalls die Rouelle'schen Ansichten vor. Er wandte hier eine unterscheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer synonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelsalz verschiedene Begriffe unterlegte. Bergman nannte Neutralsalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelsalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterschied diese in saure, basische und Neutralmittelsalze (die Mittelsalze nennt Bergman sonst auch noch analoge Salze, im Gegensatze zu den eigentlichen aus Säure und Alkali bestehenden Salzen, und unterscheidet die neutralen als vollkommene, von den sauren und basischen als unvollkommenen Mittelsalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptsächlich zur Annahme der Rouelle'schen Eintheilung der Mittelsalze in saure, neutrale und basische beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen sämmtliche Bestandtheile chemisch gebunden sind, war Berthollet, der in seiner Statique chymique (1803) weitläufiger sich darüber verbreitete.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Wir haben jetzt gesehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelsalze, was das Mengenverhältniß der Bestandtheile betrifft, in die Wissenschaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Bestandtheile für nöthig befunden wurden.

Digitized by Google

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Beſtandtheile.

Die Zahl der Beſtandtheile in den Mittelſalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man ſie salia composita, im Gegenſatze zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem ſchon oben, daß ſich für die zwei Beſtandtheile enthaltenden Mittelſalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Subſtanz, welche man als den Typus eines ſolchen Mittelſalzes lange betrachtete, der vitrioliſirte Weinſtein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelſalz, arcanum duplicatum.) Dieſer Ausdruck erhielt ſich lange, und bei den meiſten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelſalz, was uns jetzt ein einfaches Salz iſt. So nennt noch Bergman in ſeiner Sciagraphia die Verbindungen Einer Säure mit Einer Baſis sales duplices. Bergman beſpricht hier auch ſchon die sales triplices, verſteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemiſcht mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eiſen verunreinigte Bitterſalz (magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata), der eiſenhaltige Kupfervitriol (vitriolum cupri martiali contaminatum) und ähnliche.

Von ſolchen Miſchungen zweier Salze unterſchied man ſpäter die aus zwei Salzen beſtehenden chemiſchen Verbindungen. Bergman hatte ſchon darauf aufmerkſam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenſchaft haben, mit Ammoniak zuſammengeſetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Baſis jener Salze mit Ammoniak verbunden ſeien. Beſtimmtere Angaben darüber, welche die Exiſtenz zuſammengeſetzterer Salze als wirklicher chemiſcher Verbindungen außer Zweifel ſetzten, lieferte ſpäter (1790) Fourcroy; er zeigte beſonders, daß aus der Löſung der ſchwefelſauren Bittererde man nur eine beſtimmte Menge der Baſis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Löſung ein Salz enthalten iſt, welches kryſtalliſirt erhalten werden kann und Schwefelſäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erſtere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Baſen neutraliſirt. Das Vorkommen ſolcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun beſtätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Beſtandtheil nachgewieſen wurde (vergl. Alaun).

Dieſe Salze, welche zuſammengeſetzter als die aus Einer Säure und Einer Baſis beſtehenden, bisher doppelte genannten, ſind, nannte man dreifache oder

Digitized by Google

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrucke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfalsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat; es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2 f.) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: Omne fit ex aqua limoque, terrae exsudantis natura. Ich erwähne dieser Idee, weil an sie Stahl's gleich zu besprechende Ansichten erinnern.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen; was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Basis angeht, so ist darüber in dem Vorhergehenden alles Bemerkenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen, hier haben wir uns mit den Ansichten über die rationelle Constitution der Salze zu beschäftigen; eine Sonderung zwischen beiden Forschungen war seit längerer Zeit bereits versucht. Denn als man erkannte, daß Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Basis entstehen, so schloß man keineswegs sogleich hieraus, daß die Mittelsalze aus Säure und Basis bestehen. Darüber Aufschluß zu geben, bildete den Gegenstand mehrfacher und sehr verschiedener Ansichten.

N. Lemery.

N. Lemery in seinem Cours de chymie weiß z.B., daß ein sel salé aus

Digitized by Google

der Miſchung einer Säure mit einer Baſis entſteht. Doch wirft er noch die Frage auf, weshalb ein ſo entſtandenes sel salé ſalzig iſt, und macht ſich über die Urſache dieſer Eigenſchaft folgende Vorſtellung. Pour le sel, je crois qu'il y en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se fait lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, s'embarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres qu'elle dilate et attenue; ensuite par une fermentation et coction de plusieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a beaucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des acides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel. Dieſes sel fossile oder gemme betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es ſei dem gewöhnlichen Küchenſalz ſehr ähnlich; er ſcheint die Salzigkeit der sels salés als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzuſehen. Der Salpeter z. B. ſei nur eine Verbindung von dieſem Salze mit flüchtigen Stoffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte que quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui reste est de la même nature du sel gemme; und er bilde ſich durch Zutreten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que le salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide de l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les mines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensiblement penetré les pierres, fait un sel semblable au commencement au sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y mêslent, et le rendent entre volatil et fixe.

Ansichten über die Conſtitution der Salze. N. Lemery.

Die Anſicht, daß ein Urſalz in allen Mittelſalzen enthalten ſei, fand keine weiteren Anhänger.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze beſtehen aus elementarer Erde und Waſſer, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an durch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in ſeinen »chemiſchen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chymicis«, und vertheidigt ſie gegen den Einwurf, den man damals bereits daraus gezogen hatte, daß die Mittelſalze im Feuer nicht in Waſſer und Erde ſich zerlegen; aber hauptſächlich war es Stahl, der dieſer Lehre Anſehen verſchaffte, und ſie beſonders durch ſeine »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer

Stahl.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen«, verbreitete. Stahl's Anſicht war, daß in allen ſauren, neutralen und alkaliſchen Salzen Eine Primitivſäure enthalten ſei, welche aus elementarer Erde und Waſſer beſtehe (Seite 15); dies iſt alſo die Zuſammenſetzung der Säuren wie der Alkalien, dieſe Körper enthalten dieſelben Beſtandtheile, nur in verſchiedenen Verhältniſſen. Alſo müſſen auch die Verbindungen dieſer Körper dieſelben Beſtandtheile, nur in abgeänderten Verhältniſſen, enthalten; die Neutralſalze entſtehen aus der Vereinigung von Säure und Laugenſalz, und enthalten elementare Erde und Waſſer als letzte Beſtandtheile. Die Zerlegung der Salze in dieſe Beſtandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenſtein, der bei dem Sieden des Kochſalzes ſich bildet, ſei daraus entſtanden, daß ſich Waſſer ausgeſchieden habe, und die rückſtändige Erde bilde die Incruſtation.

Boerhave.

Boerhave äußert ſich nicht über die Elementarbeſtandtheile der Salze; nur ſucht er zu zeigen, daß in dem ſalzartigen Körper, welcher aus irgend einer Subſtanz und Säure entſteht, dieſe beiden Stoffe nicht deßhalb als Beſtandtheile angenommen werden können, weil ſie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beiſpiele auf, wo ſeiner Meinung nach der eine dieſer bildenden Stoffe verſchwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Eſſig und aus Queckſilber mit Scheidewaſſer entſtehen, ſei wohl noch Blei und Queckſilber als Beſtandtheil enthalten, aber die Säuren ſeien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächſt folgenden Zeit finden wir einen Stillſtand in der Behandlung der Frage über die Conſtitution der Salze. Stahl's Anſicht wurde von ſeinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogiſtiſchen Syſtemes wird ſie in den vorzüglichſten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert ſich nichts Weſentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogiſtiſchen Theorie tritt jene Anſicht ganz ſtill ab. Dagegen erhebt ſich ſchon früher eine andere Discuſſion über die

Digitized by Google

Conſtitution der Metallſalze, welche mit allen ſpäteren Behandlungen der Salztheorie im engſten Zuſammenhange ſteht. Anſichten über die Conſtitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, was man als die letzten Beſtandtheile der Mittelſalze anzuſehen habe. Mit dieſer im Einklange äußert ſich Stahl aber auch noch über die näheren Beſtandtheile der Mittelſalze, und als dieſe nimmt er Säure und irgend einen andern Stoff an. Er ſpricht von dem ſauren und dem laugenſalzigen Grundweſen in den Neutralſalzen, und ſieht oft ganz davon ab, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbeſtandtheile haben, die ſomit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metalliſchen Salzen aber nimmt er als nähere Beſtandtheile die Säure und das Metall an.

Ob ein Metall ſich als ſolches, oder verändert, mit Säure verbinde, darüber wurden ſehr verſchiedenartige Anſichten geäußert. Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Metall beſtehen.

Geber in der oben (Seite 63) beſprochenen Schrift: Testamentum, ſagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entſtehen, wenn ſie vorher in Kalke verwandelt worden ſind. Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in ſich enthält, darüber äußert er ſich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung iſt es, welche die wahre Anſicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verſtehen läßt; wir ſahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Subſtanz, welche eine Verbindung bildet, in dieſer noch ganz enthalten iſt, daß viele der Anſicht waren, jede Bildung einer Verbindung ſei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausſcheidung eines Beſtandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da geweſenen Subſtanz. Bis dieſes nachgewieſen war, konnte keine Forſchung darüber verſucht werden, in welcher Geſtalt ein beſtimmter Stoff in einer Verbindung enthalten ſei, ob iſolirt als näherer Beſtandtheil, oder verändert. Wenn ſomit ſchon Norton und ſpäter van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweiſen ſuchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflöſungen enthalten ſind, ſo iſt hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß ſie die Beſtändigkeit gewiſſer Stoffe anerkannten, welche ſie ſelbſt noch in Verbindungen mit allen weſentlichen Eigenſchaften enthalten ſein läßt, nicht aber ein Ausſpruch, daß ein Metall als ſolches, und nicht etwa verkalkt, ſich mit Säuren verbinde.

Digitized by Google

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Die nächste Folge der Anerkennung der richtigen Lehre, daß die Metalle in ihren Auflösungen noch unverändert enthalten seien, war indeß die unrichtige Annahme, daß sich ein Metall unverändert, in seinem metallischen Zustande, mit Säuren vereinige. So betrachtete Glauber in seinen novis furnis philosophicis (1648) die Antimonbutter als eine Verbindung von metallischem Antimon mit Salzsäure und nannte sie einen spiritus salis, darin der regulus antimonii solviret sei; ebenso betrachteten Lemery und Boerhave die Metallsalze als aus unmittelbarer Vereinigung des Metalls mit Säure hervorgehend, und die dabei stattfindende Effervescenz als etwas ganz Unwesentliches. Der Erste aber, welcher ausdrücklich behauptete, daß ein Metall nur als Regulus, und nicht verkalcht, sich mit Säure vereinige, war Stahl, in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718).

Stahl.

Stahl handelt hier unter anderen davon, daß das Phlogiston von dem gemeinen Schwefel sehr verschieden sei, obgleich Frühere das verbrennliche Princip im Allgemeinen als Schwefel bezeichnet hätten; er führt den Beweis damit, daß er zeigt, man könne Substanzen mit Phlogiston verbinden, die der Vereinigung mit Schwefel nicht fähig seien, wie z. B. Metallkalke. Weiter verhalten sich nach ihm geschwefelte Substanzen ganz anders als brennstoffhaltige; Metalle, die ihres Phlogistons beraubt seien, werden nicht von Säure angegriffen; füge man das Phlogiston dem Metallkalke zu und mache reguliniſches Metall daraus, so vereinige sich dies vollkommen mit Säuren; schwefelhaltiges Metall aber thue dies nicht (weil der Schwefel nicht mit Phlogiston identisch sei), sondern das Metall werde aufgelöst und der Schwefel bleibe zurück. »Denn gleichwie keine Eisen- oder recht ausgebrannte Kupferasche, oder Crocus (Eisenoxyd), oder rechte Spießglanzasche, so wenig auch selbst ein recht helles vitrum vom Spießglanz, auch Bleiglätte und Zinnasche, gemeinen Schwefel mehr an oder in sich nimmt; also, wenn man hingegen einen Kupferkies wohl klein reibt, und ein gutes Scheidewasser darüber gießt, so löset es nicht allein das Metall auf, und vom Schwefel ab, sondern auch mit solcher Heftigkeit, daß man wohl Verdruß davon haben kann, daß es mit gewaltigen Dünsten den subtilesten Spiritus austreibt, oder wohl gar überläuft. Da doch das Scheidewasser einen Eisen-crocum, dessen verbrennliches Wesen ausgejagt ist, nicht im geringsten angreift. Ein Gleiches erweiset sich an dem Spießglanze, dessen reguliniſchen Theil das scharfe Salzwesen im

Digitized by Google

Mercurio sublimato begierigſt anfällt, daß auch ſo ſtracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießglanzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem erledigten Queckſilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus alſo genugſam erhellet, daß der Schwefel dieſe Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. ſie nicht reguliniſch habe machen können). Und dieſe Anſicht, daß ſich die Säuren nur mit reguliniſchen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in ſeiner 1723 erſchienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. ſ. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiſton (die Metallicität) als die Bedingung hinſtellt, daß eine Vereinigung mit Säuren ſtatthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« ſagt er hier, »daß das Scheidewaſſer keinen wahren Kalch; weder von Eiſen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Weſen recht völlig ausgebrannt iſt, angreift,« und ſpäter: »Es möchte wohl die allererſte Frage ſtattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Aetzwaſſer« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Weſen« (Phlogiſton) »geſchehe.«

Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Metall beſtehen. Stahl.

So wurde durch Stahl die Anſicht in die Wiſſenſchaft eingeführt, daß in den metalliſchen Auflöſungen und Salzen die Säure einerſeits und das reguliniſche Metall andererſeits die näheren Beſtandtheile ſeien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen ſie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber betrachtet, und die Zuſammenſetzung aller Metallſalze wurde in dieſer Art ſich vorgeſtellt.

Bergman war es, der zuerſt dieſer Anſicht entgegentrat; er bekämpfte ſie nicht durch eine beſondere Arbeit, aber an vielen Stellen ſeiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweiſe geſtützt, als unzweifelhaft, daß ſich die Säuren nicht mit den reguliniſchen, ſondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogiſtiſchen Syſteme eine große Ein-

Bergman.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieses Systemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. als chemisch unzerlegbare Substanzen (nur die vegetabilischen Säuren und sehr wenige unorganische, wie die schweflige Säure z. B., galten als zusammengesetzt), ebenso die Alkalien und Erden und die Metallkalke. Die meisten Salze konnten somit als Vereinigungen zweier chemisch einfachen Körper, einer Säure und einer Basis, angesehen werden.

Lavoisier.

Dieser letztere Satz wurde durch Lavoisier's Arbeiten umgestoßen, welcher in den Metallkalken und Säuren zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper erkannte; doch bestätigte er Bergman's Ansicht insofern, daß sich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoisier behandelte diesen Gegenstand hauptsächlich in einer Abhandlung »über die Lösung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie enthalten ist. Er zeigte hier, daß ein Metall stets mit Sauerstoff vereinigt sein muß, um sich in einer Säure lösen zu können, und daß das Metall sich bei der Auflösung in Säure entweder auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Wassers, oder der Säure selbst, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogistischen Systemes hatte man nun zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Basen (Metalloxyden) einerseits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Basen (Alkalien und Erden) andererseits. Doch sprach schon Lavoisier in seinem Traité élémentaire de chymie (1789) aus, daß der gemeinschaftliche Gehalt an Sauerstoff in der Basis und in der Säure das Band zu sein scheine, was diese Bestandtheile zu Metallsalzen vereinige, und daß somit auch vielleicht die unzerlegte Basis in der andern Reihe von Salzen sauerstoffhaltig sein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Alkalien gesehen, wie diese Vermuthung Lavoisier's sich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde sind, glänzend bestätigte.

Zu dieser Zeit schien es also ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe seien, nur die Ammoniaksalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forschungen, welche darthaten, daß die so mühsam gewonnene Ansicht über eine gleichartige

Digitized by Google

Conſtitution aller Salze der Natur doch nicht entſpreche und abgeändert werden müſſe. Der Arbeiten, welche dies darthaten, habe ich ſchon oben bei der Geſchichte der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18) erwähnt; die Unterſuchungen, welche die Reform der Lavoiſier'ſchen Anſicht über die Zuſammenſetzung der Säuren herbeiführten, übten einen gleichen Einfluß auf die Theorie der Zuſammenſetzung der Salze aus. Dieſe Forſchungen betrafen zunächſt die ſogenannten ſalzſauren Salze; Gay-Luſſac und Thénard zeigten 1809, daß die möglichſt waſſerfrei dargeſtellte Salzſäure ſich nicht geradezu mit Oxyden zu Salzen vereinigt, ſondern daß hierbei immer ſo viel Waſſer ſich abſcheidet, daß der ganze Sauerſtoffgehalt des Oxydes darin enthalten iſt; daß man in den ſogenannten ſalzſauren Salzen ebenſo wenig, wie in dem ſalzſauren Gaſe, Sauerſtoff als Beſtandtheil nachweiſen kann. H. Davy ſprach 1810 die Anſicht aus, daß die ſogenannten ſalzſauren Salze ſauerſtofffreie Verbindungen eines unzerlegbaren Körpers, des Chlors, mit Metallen ſeien, und gab ſo Anlaß zu der Trennung aller Salze in zwei große Gruppen, ſauerſtoffhaltige und ſauerſtofffreie; der Mangel an Uebereinſtimmung, welcher hierdurch für die Conſtitution anſcheinend vollkommen analoger Subſtanzen herbeigeführt wurde, ließ viele Chemiker indeß ſich weigern, Davy's Anſicht beizutreten. Es zogen dieſe vor, conſequent alle Salze als aus der Vereinigung zweier Sauerſtoffverbindungen entſtehend zu betrachten, und das ſalzſaure Gas als ein Hydrat der hypothetiſch waſſerfreien Salzſäure, das bei der Bildung ſalzſaurer Salze aus ſalzſaurem Gaſe und Oxyden ſich abſcheidende Waſſer als aus der Säure austretendes Hydratwaſſer, nicht als durch den Sauerſtoffgehalt des Oxydes erzeugtes, anzuſehen. Doch gaben Gay-Luſſac und Thénard, welche noch 1811 ſich für Beibehaltung dieſer modificirten, die Zuſammenſetzung der Salze unter Einem Geſichtspunkte zu betrachten geſtattenden, Anſicht über die Salzſäure ausgeſprochen hatten, ſchon das folgende Jahr der Davy'ſchen Theorie den Vorzug, wonach das ſalzſaure Gas, wie die ſogenannten ſalzſauren Salze, ſauerſtofffreie Verbindungen ſind. Bald mehrten ſich die Beweiſe für die Exiſtenz ſauerſtofffreier Salze; die Verbindungen des Jods mit Metallen wurden durch Gay-Luſſac 1814 bekannt, hauptſächlich aber trugen die Unterſuchungen deſſelben Gelehrten über die aus Cyan und Metallen gebildeten Salze (1815) dazu bei, alle Zweifel darüber zu beſeitigen, daß Sauerſtoffgehalt keine nothwendige Bedingung

Anſichten über die Conſtitution der Salze.

H. Davy.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

Digitized by Google

ſtellung wenig beachtet, längere Zeit faſt vergeſſen geblieben. Dieſer Verſuch beſtand darin, alle Salze als den Haloidſalzen ähnlich zuſammengeſetzt anzuſehen; indirect ſprach ihn H. Davy aus, in ſeiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong.

Anſichten über die Conſtitution der Salze.

Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Anſichten über die Conſtitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren ſauerſtoffhaltigen Salzen den Sauerſtoff nicht als auf Säure und Baſis vertheilt anzuſehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Beſtandtheile anzunehmen, ſondern das Metall ſelbſt als einen der näheren Beſtandtheile zu betrachten. Ich habe da ſchon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen ſcheint, daß er bereits in den Sauerſtofffalzen ein Metall einerſeits und einen zuſammengeſetzten, ſauerſtoffhaltigen Körper andererſeits als nähere Beſtandtheile angenommen habe, welcher letztere zuſammengeſetzte Körper ſich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerſt (1816) dieſe Anſicht beſtimmt ausgeſprochen hat, und wie ſeine fruchtbare Idee von den ihm zunächſt ſtehenden Chemikern verkannt und vernachläſſigt wurde. Mit welchem Erfolge ſie in unſerer Zeit wieder vertheidigt worden iſt, mit welchem Rechte ſie darauf hin beſtritten wird, daß ſie geſuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß ſie die deutlichſt ausgeſprochenen Analogien unter den verſchiedenen Salzen in Einer Art der Zuſammenſetzung gut repräſentirt, — darüber zu handeln, iſt hier nicht der Ort.

Ein anderer Verſuch, deſſen Discuſſion die Chemiker weniger beſchäftigte, weil er den gordiſchen Knoten der Salztheorie eher zerſchneiden als löſen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. In demſelben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß ſich verſchiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß ſich das eine als eine Säure, das andere als eine Baſis betrachten läßt; ſo ſah er das Queckſilberchlorid als einen ſäureartigen, das Chlorkalium als einen baſisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine ſalzartige Verbindung entſtehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwiſchen Jodmetallen beſchrieb, entwickelte dieſelben Anſichten beſtimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines ſogenannten ſalzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, ſondern als

Boullay.

Digitized by Google

Ansichten über die Constitution der Salze. Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier solcher Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile; diese letzten können Oxyde oder Chloride oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß auf die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Analogien macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei Körper sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern Falle sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern daß die Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene Analogie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitution der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu berichten haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, Alkali, Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede dieser Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wurden diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar ihre Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben von Thatsachen voraussagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei vervollkommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein ausgebreiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Periode, eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als durch die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten darf, vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Lossagen und Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefunden wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen kann, mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fragen vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit ein völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern Vor-

Digitized by Google

anſchreiten der Wiſſenſchaft wächſt in ſehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der ſich bekämpfenden und erſetzenden Theorien. Allgemeine Betrachtungen.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretiſchen Fragen, die wir in dem Vorſtehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unſere Vorgänger vor hundert, vor hundertfunfzig Jahren waren? Ihre Anſichten ſind durch die Späteren als falſch erwieſen worden, aber um wie viel ſind dieſe mit ihren neueren Anſichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit ſind ſie noch davon entfernt? Wenn der Maßſtab der Annäherung an die Wahrheit ſich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatſachen entſprechend ſind, ſo waren viele der früheren Anſichten der Wahrheit ſo entſprechend, wie unſere jetzigen. Und den wievielſten Theil der Thatſachen, die noch erforſcht werden können, wiſſen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur einen ſehr kleinen Theil davon, und was iſt in dieſem Falle das Verhältniß unſerer Theorien zu der Wahrheit?

Dieſe Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Aufſuchen der Wahrheit voranzuſchreiten. Sei es viel, ſei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir ſtreben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irrthümlichen Anſicht wenigſtens eine Entfernung von ihr beſeitigt. Dieſe Betrachtungen machen nicht muthlos, wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillſtehen bei veralteten Anſichten ebenſo nutzlos iſt, als das taumelnde Verfolgen jedes ſich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Anſichten, an welches unſere Zeit ſo gewöhnt iſt, ſich ſelbſt ſtraft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erſtere den Leiſtungen der letztern zukommen laſſen wird. Die Anſichten, welche jetzt herrſchen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet ſein; mögen ſie wenigſtens in einer ſpätern Geſchichte als ſolche daſtehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und ſo auf eine gleiche Rückſicht Anſpruch machen können.

Die rein empiriſchen Forſchungen aus früherer Zeit unterliegen einer ſolchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufſtellung theoretiſcher Anſichten verknüpften. Der Grund davon iſt leicht einzuſehen. Eine gelungene empiriſche Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Digitized by Google

Allgemeine Betrachtungen.

Aufschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmälig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deßhalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was ätzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Digitized by Google

Urſache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenſo wenig empiriſch nachweiſen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Beſtandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Dieſe Anſicht war für den damaligen Zuſtand der empiriſchen Kenntniſſe eine ſehr genügende, indem ſie gemeinſame Eigenſchaften durch gemeinſamen Gehalt an Einem Beſtandtheile erklärte, und es ſteht dahin, ob die Nachwelt auf ſie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne ſpätere, wo entgegengeſetzte Eigenſchaften von gemeinſamem Gehalte an demſelben Beſtandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Jene Richtung, gleichartige Eigenſchaften aus einem Gehalte an demſelben Beſtandtheile zu erklären, dieſen als die Urſache jener anzuſehen, die Claſſification ähnlicher Subſtanzen auf Gleichartigkeit in der Zuſammenſetzung zu gründen, iſt die in der chemiſchen Theorie ſeit Jahrhunderten herrſchende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung ſelbſt, wurden umgeſtoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivſäure als ſäurenden Principes der Sauerſtoff geſtellt wurde, und an die Stelle dieſes der Waſſerſtoff zu ſtellen geſucht wird. Hielt es gleich oft ſchwer, jene Richtung durch die Hinderniſſe, welche unerwartete empiriſche Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, ſo wurde es doch verſucht, und darin, inwiefern ſie ein Gelingen dieſes Verſuches einſchließen, erkennt man noch jetzt den Maßſtab der Stabilität der wichtigſten theoretiſchen Anſichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo ſich die Schwierigkeiten ſo zu häufen ſchienen, daß die ausgezeichnetſten Führer jener Richtung ſie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenſchaften als unzuſammenhängend mit der Analogie in der chemiſchen Conſtitution betrachteten, allein ſchnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeſchlagen, bald auch wieder von jenen ſelbſt betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo ſie ſie für einen Augenblick verlaſſen hatten.

So ſtellt ſich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretiſche Forſchung ſeit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben iſt dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geſchichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenſtände zeigt ſich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretiſchen Fragen;

Digitized by Google

Allgemeine Betrachtungen.

daß aber auch bei denen, die meiſt als ſolche hingeſtellt werden, wo die Auffaſſung und Behandlung am öfteſten gewechſelt habe, ſich ein ſehr lange anhaltendes Verfolgen eines und deſſelben Grundgedankens, der in den verſchiedenſten Formen ausgeſprochen wird, zeigt, kann uns die Geſchichte der Anſichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir jetzt übergehen wollen.

Digitized by Google

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung.

Es hat beſondere Schwierigkeiten, zu entwickeln, wie ſich unſere heutigen Anſichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung ausgebildet haben, welche irrigeren Meinungen vorhergehen und durchgearbeitet werden mußten, ehe ſich die heutige Lehre conſolidiren konnte. In dieſem Abſchnitte der Geſchichte der Chemie tritt ſtärker als in irgend einem andern hervor, daß die Ausbildung einer Lehre faſt nie in Einer Richtung ſtattfindet, daß die Aufklärung über einen Gegenſtand nie von nur Einer Seite herkommt. In einer Berichterſtattung kann man zu Einer Zeit immer nur Eine Richtung beſchreiben, nach welcher die Ausbildung einer Anſicht vor ſich geht; man kann zu Einer Zeit nur von Einer Erhellung ſprechen, welche einer Anſicht zu Theil wird. In Wirklichkeit aber bildet ſich eine theoretiſche Lehre, wenn auch oft zunächſt nur einſeitig aufgeſtellt, allſeitig aus; ſie kommt dadurch nach allen Seiten mit Gegenſtänden in Berührung, und die Wahrnehmungen, die ſich da ergeben, modificiren die erſte Theorie. In Wirklichkeit erhält eine jede einzelne theoretiſche Anſicht Licht von jedem Theile der Wiſſenſchaft, der ſelbſt heller wird, wenn auch die Anſicht zuerſt nur in einer einſeitigen Beleuchtung hingeſtellt wurde. Wird aber auch eine Anſicht gegen das Licht, welches ein anderer ſpäter aufgeklärter Gegenſtand auf ſie wirft und welches ſie oft ganz anders als früher erſcheinen läßt, noch ſo ſorgfältig zu decken geſucht, ſo bringt dieſes zuletzt doch durch, läßt die Mängel der Anſicht erblicken und giebt zu der Aufſtellung einer neuen, die von jeder Seite beleuchtet genüge, Anlaß. Da aber die Geſchichtſchreibung zu Einer Zeit immer nur angeben kann, wie von Einer Seite Helligkeit ſich verbreitete, da ſie nachher zurückgehen muß, um nachzuholen, welches Licht indeß von einer andern Seite ausgeſtrahlt worden iſt, ſo ſind Sprünge in der Darſtellung, öfteres Abbrechen und Wiederanknüpfen des Fadens der Berichterſtattung über dieſelbe Richtung, nicht zu vermeiden.

Digitized by Google

Einleitung.

Ich muß dieſe Bemerkungen hier voranſchicken, weil in dieſem Abſchnitte mehr, als in jedem andern, ſolche oft plötzliche Uebergänge von einem Gegenſtande auf den andern nicht zu vermeiden ſind. Die Lehre von der Verbrennung wird hauptſächlich an der Lehre von der Verkalkung der Metalle ſtudirt; über dieſe kann nicht geſprochen werden, ohne die Conſtitution der Metalle mit in das Bereich der Betrachtung zu ziehen. Die Unterſuchung dieſes Gegenſtandes ſteht wiederum in dem engſten Zuſammenhange mit den Anſichten über die Definition der Metalle, ihre Eintheilung, Entſtehung u. ſ. w. Die Betrachtung der Lehre von der Verbrennung und Verkalkung macht andererſeits die Berückſichtigung der verſchiedenartigen Vorſtellungen über Feuermaterie und ihre Eigenſchaften nothwendig; Alles, was die Luft bei der Verbrennung bewirkt, bleibt lange Zeit unbeachtet und wird dann plötzlich zu einem der wichtigſten Anhaltspunkte, an welchem ſich unſere heutige Anſicht ausbildet. Alles, was in dieſer Beziehung zur Erkenntniß der Verkalkung und Verbrennung und der Conſtitution der Metalle beitrug, iſt hier zuſammenzuſtellen, und wie hier oft unerwartet für Viele ein Gegenſtand für dieſe Lehre Bedeutung gewann, der bisher vernachläſſigt war, ſo müſſen wir auch hier oft plötzlich die Berichterſtattung über Eine Richtung abbrechen, und die Geſchichte eines andern Gegenſtandes von ſeinem Anfange an erſt nachholen, ehe wir ſeinen Einfluß auf die erſtere Richtung begreifen können. So wurden die Gewichtsverhältniſſe bei der Verbrennung im Allgemeinen, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung namentlich, bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit nur wenig beachtet; das Licht, welches dieſe Erſcheinungen auf die Verbrennungstheorie werfen, wurde lange gleichſam gefliſſentlich abgehalten, bis es endlich durchdrang und die Unzulänglichkeit der bisherigen Anſicht klar machte.

Bei einer ſolchen Menge von verſchiedenartigen Gegenſtänden, die hier aufzunehmen ſind, kann ſomit die Berichterſtattung nicht einen ununterbrochenen, ſtetigen Fortgang nehmen, ſo ſehr ich auch geſtrebt habe, alles nicht Nothwendige hier wegzulaſſen, wie denn die Geſchichte der Entdeckung des Sauerſtoffs, der Zuſammenſetzung des Waſſers u. a. beſonderen Abſchnitten vorbehalten bleibt, und wie denn natürlich die Anſichten über die Verbrennung hier vorzugsweiſe ſo mitgetheilt werden, inſofern ſie die Chemie berühren, weniger in ihrer allgemeinen phyſikaliſchen Auffaſſung. Jene Entdeckungen, wenn ſie gleich auf die Verbren-

Digitized by Google

nungstheorie den wichtigſten Einfluß ausübten, laſſen ſich doch beſſer abſondern, als alles Andere, was ſonſt in dieſem Abſchnitte Beſprechung verlangt. Daß aber die Berichterſtattung über einen und denſelben Gegenſtand hier oft nur nach längeren Unterbrechungen ſich fortſetzt, iſt unvermeidlich; es ſcheint mir deßhalb angemeſſen, am Ende des Abſchnittes eine kurze Zuſammenſtellung für jede einzelne der wichtigeren Lehren zu geben, mit Verweiſung auf die vorhergehende weitläufigere Darlegung.

Allmäliges Bekanntwerden der verſchiedenen Metalle.

Was die Kenntniſſe der älteren Völker über die Metalle betrifft, ſo herrſcht darüber eine gewiſſe Unſicherheit, welche darin begründet iſt, daß von ihren Schriftſtellern metalliſche Subſtanzen ohne genauere Angabe ihrer Eigenſchaften genannt werden. Man hat für die verſchiedenen Worte, welche dafür von den hebräiſchen Schriftſtellern z. B. gebraucht werden, in den Ueberſetzungen Namen der bekannteren Metalle ſubſtituirt, allein ob dieſe Metalle ſelbſt von jenen Schriftſtellern gemeint waren, iſt oft ſehr zweifelhaft, um ſo mehr, da in verhältnißmäßig viel ſpäterer Zeit, bei griechiſchen und römiſchen Schriftſtellern, metalliſche Subſtanzen nicht allein mit einem Worte bezeichnet, ſondern auch ihren Eigenſchaften nach beſchrieben ſind, für welche wir deßungeachtet jetzt nicht beſtimmt angeben können, was ſie eigentlich waren. Wenn alſo in den Ueberſetzungen der Bücher des alten Teſtamentes Gold, Silber, Kupfer, Eiſen, Zinn, Blei erwähnt werden, ſo iſt hieraus nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Iſraeliten dieſe ſechs Metalle wirklich gekannt und unterſchieden hatten; am wahrſcheinlichſten iſt dies für die vier erſteren, deren hebräiſche Namen zum Theil die hervorſtechendſten Eigenſchaften, die Farbe z. B., bezeichnen. Bei den Griechen und Römern finden wir außer den eben aufgezählten ſechs Metallen noch das Queckſilber angeführt; dieſelben Metalle waren den arabiſchen Chemikern vom 8. Jahrhundert und den abendländiſchen vom 13. Jahrhundert an bekannt. Die Zahl der metalliſchen Subſtanzen wuchs jetzt ſchnell; wir wollen hier eine kurze Ueberſicht geben, weniger darüber, wann ſich die erſten Spuren einer vereinzelten Kenntniß eines Metalls finden (was der ſpeciellen Geſchichte dieſer Körper im IV. Theile zukommt), als darüber, wann

Digitized by Google

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

die einzelnen Metalle wirklich in den Kreis der chemischen Betrachtungen gezogen wurden. Den obengenannten schon länger bekannten Metallen reiht sich im 15ten Jahrhundert das Antimon an, welches Basilius Valentinus zuerst darstellte; derselbe erwähnt des Wismuths und des Zinks, welche indeß beide erst im 16ten Jahrhundert, das erstere durch Agricola, das zweite durch Paracelsus, als eigenthümliche Metalle bekannter wurden. Der Schwede Brandt wies 1733 das Arsen und 1742 das Kobalt als eigenthümliche Metalle nach, und die Anerkennung des Platins als eines solchen wurde 1741 durch den Engländer Wood veranlaßt. Als ein eigenthümliches Metall unterschied Cronstedt 1751 das Nickel und Scheele 1774 das Mangan; die Brüder d'Elhujart stellten 1783 das Wolfram und Hjelm 1782 das Molybdän dar; Müller von Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 entdeckten das Tellur, und der Letztere 1789 auch das Uran. Derselbe wies auch 1795 die Eigenthümlichkeit des Titans nach, welche der Engländer Gregor schon 1789 vermuthet hatte. Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797, das Tantal Hatchett 1801 und Ekeberg 1802. Aus den Platinerzen schied Wollaston 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; das Iridium und das Osmium wurden 1803 von mehreren Chemikern gleichzeitig bemerkt, und ihre Eigenthümlichkeit hauptsächlich durch Smithson Tennant erwiesen. Die Metalle der Alkalien entdeckte H. Davy 1807, und die der alkalischen Erden 1808. Als ein eigenthümliches Metall wurde 1818 das Cadmium durch Hermann und Stromeyer nachgewiesen. Von den anderen Erden reducirte Berzelius 1823 das Silicium und 1824 das Zirkonium, Wöhler 1828 das Aluminium, Beryllium und Yttrium, Bussy 1829 das Magnesium; hinsichtlich der Entdeckung besonderer Metalle durch die Nachweisung eigenthümlicher Alkalien und Erden und ihre Reduction vergl. noch Seite 24, 53 und 60 dieses Theils.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Es hat auch nicht an vermeintlich eigenthümlichen Metallen gefehlt, welche der unvollkommene Zustand der Chemie oder die mangelhafte Untersuchung als solche hinstellen ließ, und die bald als Verbindungen anderer schon bekannter Stoffe erkannt wurden. So glaubte Monnet 1784 in dem Bleierz von Poullaouen ein neues Metall entdeckt zu haben, welches Saturnit genannt wurde; so hielten Meyer in Stettin 1780 und Bergman 1781 das bei der Auflösung des kaltbrüchigen Eisens zurückbleibende Phosphoreisen für ein eigenes Metall, welches der Erstere als Hydrosiderum

Digitized by Google

oder Waſſereiſen, der Letztere als Siderum bezeichnete. Hieher gehören auch die früheren unrichtigen Verſuche über die Metalle der Alkalien und Erden (vergl. Seite 57 f.). Richter glaubte 1805, in Nickelerzen ein neues Metall gefunden zu haben, welches er Nickolan nannte; allein ſchon Trommsdorff vermuthete 1807, daß es nur unreines Nickel ſei, und Gehlen, Hiſinger und Murray zeigten 1808, daß es aus Nickel mit wenigem Kobalt, Eiſen und Arſenik beſtehe. Der öſterreichiſche Profeſſor v. Veſt kündigte 1818 ein neues Metall an, das in einem Nickelerz von Schladming in Steyermark vorkomme und welches Sirium oder Veſtium genannt wurde; Faraday und Stromeyer erwieſen es 1819 als ein Gemiſch von Arſenik, Eiſen und Nickel. Gleichfalls 1818 glaubte Lampadius in einem Kobalterz von Topſchau in Ungarn ein neues Mineral zu finden, welches er Wodanium nannte und das nach Stromeyer's Unterſuchung unreines Nickel war. Trommsdorff erhielt 1820 aus einer käuflichen Schwefelſäure einen Körper, den er für das Oxyd eines neuen, von ihm Erodonium genannten Metalls hielt, und das er nachher als eine mit Eiſen und Kupfer verunreinigte Bittererde erkannte; und ſo ließe ſich dieſe Liſte von Irrthümern noch vollſtändiger geben (vergl. auch die vermeintlichen Entdeckungen neuer Alkalien, Seite 24, und Erden, Seite 53 f., dieſes Theils), bis zu dem Donium, welches Richardſon 1836 aus einem in der Nähe von Aberdeen vorkommenden Mineral als eigenthümliches Metall abgeſchieden zu haben glaubte, deſſen vermeintliches Oxyd aber mit Eiſen verunreinigte Thonerde war.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Verlaſſen wir indeß dieſe irrthümlich für neu entdeckt gehaltenen Metalle, und wenden wir uns zu der genauern Betrachtung der Anſichten über diejenigen unter den oben aufgezählten Körpern, deren Eigenthümlichkeit ſich bewährt hat. Dieſe Subſtanzen bezeichnen wir jetzt alle als metalliſche; lange Zeit hindurch wurden indeß nur einige derſelben als wahre Metalle betrachtet, und die anderen, welche damals ſchon bekannt waren, in verſchiedener Weiſe davon unterſchieden Wir haben hier einiges Nähere über die Benennung, Definirung und Eintheilung der Metalle anzugeben.

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechiſchen her, und erinnert daran, daß das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt iſt, ſondern daß die Gänge deſſelben hinter einander, μετ' ἄλλα, gefunden werden. Ubicunque una inventa vena est, ſagt er in Beziehung

Benennung Metalle.

Digitized by Google

auf das Vorkommen des Silbers, non procul invenitur alia. Hoc quidem et in omni fere materia (in jeder metallischen nämlich): unde metalla Graeci videntur dixisse.

Definition der Metalle.

Wir finden bei den Alten keine Angabe, welche Eigenschaften die Bedingungen abgeben, daß eine Substanz als eine metallische bezeichnet werden darf. Außer dem Metallglanz scheinen besonders Festigkeit und Dehnbarkeit als die nothwendigen Eigenschaften eines Metalls betrachtet worden zu sein; wenigstens scheint die Flüssigkeit allein dem entgegengestanden zu haben, das Quecksilber zu den Metallen zu zählen. Plinius ist nicht klar darüber, ob er das Quecksilber als ein Metall betrachtet; Isidorus Hispalensis im 7. Jahrhundert thut es bestimmt nicht. Sieben Metalle kennt er, wovon eins (das Elektrum) nur eine Legirung ist, aber das Quecksilber zählt er nicht dazu. Septem sunt genera metallorum: aurum, argentum, aes, electrum, stannum, plumbum, et quod domat omnia, ferrum. Geber definirt in seiner Summa perfectionis magisterii: Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile. Als Metalle zählt auch er nur Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, nicht aber das Quecksilber auf.

Die von Geber angegebenen Kennzeichen der Metalle blieben lange die allein berücksichtigten. Lange Zeit wurde von den Meisten das Quecksilber nicht als Metall anerkannt (doch erklärte es schon Basilius Valentinus richtig für ein solches, vergl. unten über die Zusammensetzung der Metalle), ebenso wenig, wie einige andere metallische Substanzen, die man wegen mangelnder Dehnbarkeit nur anhangsweise den Metallen zurechnete und als Halbmetalle unterschied. Die seltsamen Ansichten, die man über diese Klasse von Körpern hatte, lernen wir bei der Betrachtung der Eintheilung der Metalle kennen.

Eintheilung der Metalle.

Schon die Alten hatten den Unterschied wahrgenommen, welchen die verschiedenen Metalle im Feuer zeigen; daß einige davon ihre Eigenschaften ungeändert fortbehalten, während andere sich in erdige Substanzen verwandeln. Aber erst die Araber gründeten hierauf eine Eintheilung der Metalle; bei Geber zuerst finden wir eine Unterscheidung der edeln von den unedlen. Die spätere Entdeckung von metallischen Substanzen, die mit keinem der bekannten unedlen übereinstimmen und auch keine Dehnbarbeit zeigen, leitete zur Aufstellung einer neuen Klasse von Metallen, der Halbmetalle oder Bastarde der Metalle, wie man sie zuerst bezeichnete, in welchen man, was

Digitized by Google

ſie Metalliſches an ſich haben, auf Rechnung eines Gehaltes an einem unedlen Metalle, als deſſen Baſtard man ſie bezeichnete, ſchrieb, den Mangel an Dehnbarkeit aber durch Beimiſchung nichtmetalliſcher Subſtanzen hervorgebracht glaubte. Baſilius Valentinus ſtellte zuerſt dieſe Anſicht auf, und fügte hinzu, ſolche Baſtarde der Metalle geben bei der Veredlung nur ſo viel Gold, als eigentliches Metall in ihnen enthalten ſei; in ſeinen Schlußreden ſagt er z. B.: „Antimonium iſt des Saturni (Bleies) Baſtard; ſo ſchwer er nun Regulum hat, ſo ſchwer wird er auch Gold, wenn ihm die Tinctur zugeſchlagen wird; Wismuth oder Markaſit iſt des Jovis (Zinns) Baſtard, Vitriolum iſt der Venus (Kupfers) Baſtard.“ Deutlich drückt ſich hierüber Paracelſus in ſeinem Tractat vom Waſſer aus: „Der Zink, welcher ein Metall iſt, und doch keins, auch der Wismuth und ihres Gleichen, die da etlichen Theils geſchmeidig ſein, — — ſeind Baſthart der Metallen, daß iſt, etwas ihnen gleich.“ Die Andeutung, welche Baſilius Valentinus gegeben hatte, daß Alles, was einen metalliſchen Beſtandtheil in ſich enthalte, ſelbſt der Vitriol, zu den Baſtarden der Metalle zu rechnen ſei, führte Boerhave viel weiter aus, indem er zu den Halbmetallen, wie man jenen Begriff ſeit dem Anfange des 18ten Jahrhunderts bezeichnete, die verſchiedenartigſten Subſtanzen rechnete. Er definirt (1732) ſie als Körper, quae vel metalla nota, et vera, in se continent, vel corpora adeo vicina metallis, ut fere pro iisdem haberi queant. Demgemäß rechnet er zu den Halbmetallen die Vitriole, den Zinnober, das Schwefelantimon und das daraus zu ziehende Metall, den Wismuth, das Zink, und endlich meint er: ad semimetalla referri queunt et omnia corpora fossilia, crystallina, saxea, terrea, quae vera metalla sibi permista offerunt, alſo auch noch alle Erze. Das Queckſilber rechnete Boerhave weder zu den wahren Metallen, noch zu den Halbmetallen; nachdem die Periode vorüber war, wo es als Beſtandtheil der erſteren angeſehen wurde, zählte man es meiſt zu den letzteren; ſo z. B. Brandt, welcher in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1735 eine Abhandlung von den Halbmetallen ſchrieb, worin er deren ſechs (Queckſilber, Antimon, Wismuth, Kobalt, Arſenik und Zink) den ſechs wahren Metallen gegenüberſtellte. Der Mangel der Dehnbarkeit war ihm die einzige Urſache, das erſtere hieher zu ſetzen; ebenſo ſprachen auf dieſen Grund hin in den letzten Jahren der Phlogiſtontheorie bedeutende Chemiker dem Queckſilber den metalliſchen

Digitized by Google

Eintheilung der Metalle.

Charakter ab; so Vogel*) in seinen Institutionibus Chemiae (1755) und selbst Buffon in seiner Histoire naturelle des mineraux (1785). Die später gemachte Entdeckung, daß die Flüssigkeit des Quecksilbers keine wesentliche Eigenschaft ist, sondern daß es durch strenge Kälte fest und dehnbar gemacht werden kann, ließ es erst den wahren Metallen zugerechnet werden.

Brandt erklärte sich übrigens bestimmt dagegen, daß man Vitriole, Zinnober, Erze, Erden und ähnliche Substanzen den Halbmetallen zuzähle, und wollte nur solche Körper darunter begriffen wissen, welche, mit Ausnahme der Feuerbeständigkeit und Geschmeidigkeit, alle Eigenschaften der wahren Metalle besitzen. Daß die Eintheilung der Metalle in ganze und Halbmetalle auf dieses Princip hin schwankend sei, weil die Uebergänge zwischen den beiden Abtheilungen zu allmälig sind, wurde indeß schon am Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt; die Anhänger des antiphlogistischen Systems sagten sich zuerst davon los, wie denn Fourcroy in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie ausführlicher ihre Unzulänglichkeit darthat.

Noch einer Eintheilung der Metalle müssen wir hier erwähnen, deren Bezeichnung bald in einem ganz andern Sinne gebraucht wurde, als anfänglich beabsichtigt war. Als man die Metalle aus den Alkalien und Erden zu untersuchen anfing, war man darüber nicht einig, ob diese Substanzen, bei aller Aehnlichkeit mit den wahren Metallen, doch mit ihnen in Eine Klasse zu setzen seien. Deßhalb schlugen Erman und Simon 1808 vor, sie als metallähnliche Körper Metalloide zu nennen. Berzelius brauchte indeß von 1811 an denselben Namen in einem andern Sinne zur Bezeichnung der nichtmetallischen Elemente, und obgleich später noch mehrere Chemiker mit jenem Worte den eigentlichen und ihm zuerst beigelegten Begriff verbanden, ist doch Berzelius' Unterscheidung die herrschende geworden.

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Betrachten wir jetzt die verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung und in Verbindung damit über die Entstehung der Metalle.

*) Rudolph Augustin Vogel, geboren 1724, starb als Professor der Medicin in Göttingen 1774.

Digitized by Google

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Bei den Alten findet sich keine Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle entwickelt; doch scheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieser Körper geglaubt habe. Plinius sagt: Ferri metalla ubique propemodum reperiuntur, quippe insula etiam Italiae Ilva gignente, und Servius, ein Grammatiker im Anfange des 5ten Jahrhunderts, welcher Virgil's Aeneide commentirte, citirt zu einem Vers, wo dieser Dichter von Elba als der insula inexhaustis chalybum generosa metallis spricht, eine angebliche Stelle aus Plinius, wie folgt: Dicit Plinius Secundus: quum in aliis regionibus effossis metallis terrae sint vacuae, apud Ilvam hoc esse mirum, sublata renascuntur, et rursus de iisdem locis effodiuntur.

Geber's Ansichten.

In den Schriften der arabischen Chemiker findet sich die erste Theorie über die Zusammensetzung der Metalle aufgestellt. In der Summa perfectionis magisterii bespricht Geber diesen Gegenstand ausführlich. Quecksilber mit Schwefel verbunden ist nach ihm die Materie der Metalle: Mercurius est materia metallorum cum sulphure; auch den Arsenik nennt er als einen dritten Bestandtheil, fügt aber hinzu, er sei dem Schwefel ganz ähnlich: Arsenicum est de subtili materia et simili cum sulphure, idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur; nur sei der Arsenik mehr weiß, der Schwefel mehr roth. Den Mercurius und den Schwefel definirt Geber folgendermaßen: Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; — — Mercurius est aqua viscosa in visceribus terrae substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum, unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum a humido aequaliter. Manchmal spricht er von diesen Bestandtheilen der Körper als solchen, welche von den darstellbaren Substanzen gleichen Namens verschieden seien, manchmal aber auch, als ob der gewöhnliche Schwefel und das gewöhnliche Quecksilber gemeint seien, und er scheint die Anziehung des letztern zu den Metallen damit in Verbindung zu bringen, daß es in den Metallen selbst enthalten sei. — Diese enthalten nun die genannten Bestandtheile in verschiedenen Mengenverhältnissen, in verschiedener Reinheit und von verschiedener Farbe: Sol (das Gold) est creatus ex subtilissima substantia argenti vivi et clarissima fixura, et ex substantia pauca sulphuris mundi, et purae rubedinis, fixi clari, et a natura sua mutati, tingentis illam. — — Si fuerit, quod ceciderit

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MÜNCHEN

Digitized by Google

Geber's Anſichten über die Zuſammenſetzung und Entſtehung der Metalle.

sulphur mundum, fixum, album, clarum, super substantiam argenti vivi mundam, creatur Luna (Silber) pura. — — Si fuerit sulphur fixum terreum, argento vivo terreo mixtum, et haec ambo non purae albedinis sed lividae fuerint, cujus superantiae quantitas sit sulphuris fixi summa, fit ex his ferrum. — — Si fuerit sulphur immundum, fixum, grossum, secundum sui majorem partem: secundum vero sui minorem non fixum, lividum, rubeum: secundum vero totum non superans neque superatum: et ceciderit super argentum vivum grossum, ex eo aes (Kupfer) creari, necesse est. — — Innuimus, quod si sulphur fuerit in radice commixtionis fixione pauca, participans album, albedine non pura, non superans, sed superatum cum argento vivo secundum partem fixo albo non pure commixto, sequetur ex eo stannum. — — Restat de Saturno (Blei) descriptionem ponere, et dicimus quod non diversificatur a Jove (Zinn), nisi quia immundiorem habet substantiam. Dieſes iſt die Vorſtellung, welche ſich Geber von der Zuſammenſetzung der Metalle machte; Correction der Zuſammenſetzung oder Reinigung der Beſtandtheile iſt Metallverwandlung; der Beiſpiele, welche er hiefür anführt, habe ich bereits (Thl. I., Seite 55, und Thl. II., Seite 166) erwähnt. Die Eigenſchaften der Metalle richten ſich nach der Art der Beſtandtheile; der Schwefel wird als Urſache der Verbrennlichkeit angegeben, wie ich weiter unten noch ausführlicher beſprechen werde, auch iſt er es meiſt, der die Farbe bedingt; je nach dem Grade des Fixirtſeins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen befördernd oder hindernd.

Geber ſagt von ſeinen theoretiſchen Anſichten, daß er ſie gebe, wie ſie ſeine Vorgänger erkannt haben. Ueber dieſe wiſſen wir nichts Genaueres, und es dürfte ſehr gewagt ſein, nach einer vereinzelten Angabe des Dioskorides — aus deſſen Bericht über das Queckſilber (vergl. die ſpecielle Geſchichte dieſes Metalls) die unvollkommene Erkenntniß deſſelben zu jener Zeit deutlich genug hervorgeht — darauf ſchließen zu wollen, daß unter den Griechen bereits Einige das Queckſilber für einen Beſtandtheil der Metalle gehalten haben. Wenn Dioskorides ſagt: *Ἔνιοι ἱστοροῦσι, καὶ καθ' ἑαυτὴν ἐν τοῖς μετάλλοις εὑρίσκεσθαι τὴν ὑδράργυρον* (Einige ſagen, das Queckſilber werde weſentlich in den Metallen gefunden), ſo zeigt dies mehr die Unwiſſenheit der damaligen Zeit in Betreff des Queckſilbers, als eine Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle an.

Digitized by Google

Geber's Nachfolger stimmen alle der von diesem ausgesprochenen Theorie bei. Albertus Magnus schreibt in seinem Werke de rebus metallicis dem Queckſilber sowohl als dem Schwefel einen Einfluß auf die Farbe der daraus entstehenden Verbindungen zu; er meint, das erstere bedinge eine weiße, der letztere eine gelbe oder rothe Färbung. Aus dem Aufeinanderwirken des Schwefels und Queckſilbers leitet er auch her, daß die Metalle allmälig noch in der Erde sich bilden. (Vergl. auch noch Thl. II., Seite 271.) — Roger Baco sagt in seinem Speculo alchemiae: Primo notandum est, quod principia mineralia in mineris sunt argentum vivum et sulphur. Ex istis procreantur omnia metalla. — — Sed accidentia diversa supervenientia transformant metalla. Nam secundum puritatem et impuritatem praedictorum duorum, scilicet argenti vivi et sulphuris, pura et impura (edle und unedle) metalla generantur, und nun wiederholt er Geber's oben mitgetheilte Annahmen über die Zusammensetzung der verschiedenen Metalle. — Ebenso Raymund Lull (vergl. Thl. II., Seite 272). — In dem 15ten Jahrhundert wird, wie wir schon früher bei der Geschichte der Lehre von den Elementen hervorhoben, neben Schwefel und Queckſilber auch das Salz als ein Bestandtheil der Metalle angenommen (vergl. am eben angeführten Ort). Von der Klarheit, mit welcher man sich damals eine Vorstellung über die Zusammensetzung und Entstehung dieser Körper machte, kann eine Stelle aus Basilius Valentinus' Triumphwagen des Antimonii am besten Zeugniß ablegen: »Du sollst mit Fleiß observiren, merken, verstehen und in deinen Gedanken wohl aufzeichnen, daß alle Mineralia sowohl als die Metalle gleichfalls und ebner Maaßen aus einem anfahenden Dinge sind geboren und generirt worden; dasselbe einige Ding ist nun nichts anderes denn ein rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das Obergestirn ausgetrieben wird, als durch eine syderische Distillation der großen Welt, welche syderische warme Eingießung von oben in das untere durch ihre luftige feurige Eigenschaft operirt und wirket, daß eine Tugend und Kraft geistlicher unsichtbarer Weise eingepflanzt wird, welcher Rauch demnach sich im Erdreich resolvirt und gleich zu einem Wasser aufschleußt, aus welchem mineralischen Wasser ferner alle Metalle gewirket und gezeitiget werden zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein solch Metall daraus, oder auch ein solch Mineral, darnach das meiste unter den tribus principiis die Herrschaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und

Albertus M. Ansichten.

R. Baco's Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: daß also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, das ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.« In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Der Geist« (metallische Character?) »steckt im Mercurio, die Farbe such im Schwefel und die Coagulation (den festen Aggregatzustand) im Salze.« Basilius Valentinus hebt aber noch ausdrücklich hervor, daß diese angenommenen Bestandtheile der Metalle nicht mit den unter denselben Namen darstellbaren Substanzen identisch seien; in seinem letzten Testament, da wo er von des Metalles Samen (Entstehung) handelt, sagt er: »Alle, so von dem Saamen der Metalle geschrieben haben, sind darin einig, der männliche Saamen des Metalls sei der Schwefel, und der weibliche der Mercurius. Das will nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare« (gemeine) »Mercurius selbst metallum, kann derohalben kein Saamen sein. — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalls Speise, wie kann er denn ein Saamen sein?«

Boyle's Ansichten.

Die Ansichten der Chemiker des 16ten Jahrhunderts über die Zusammensetzung der Metalle stimmen mit den hier dargelegten überein (vergl. Paracelsus' Meinungen, Thl. II., Seite 272); in dem 17ten Jahrhundert wird die bisherige Lehre von Einigen theilweise angegriffen und von Anderen umgeformt. Boyle bestreitet, daß die Metalle so zusammengesetzt seien, wie es die Alchemisten angeben, und glaubt, der Gehalt an Schwefel und Salz in denselben sei durch nichts bewiesen; unsicher ist er aber, was den Gehalt der Metalle an Quecksilber angeht, und bringt in seiner Schrift Chemista scepticus mehrere Angaben bei, nach welchen verschiedene Alchemisten aus Metallen wahres Quecksilber gezogen haben wollten. Um das Ende des 17ten Jahrhunderts stellte sich überhaupt die Meinung der Chemiker so, daß sie den gemeinen Schwefel nicht als Bestandtheil der Metalle anerkannten, wohl aber das Quecksilber; das Letztere vertheidigte selbst Fr. Hoffmann, wenigstens in der ersten Zeit seiner Thätigkeit, und behauptete in seiner Dissertatio de cinnabari antimonii (1681), aus allen Metallen lasse sich Quecksilber ausziehen. Ebenso suchte Kunkel in seinen »chemischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von den principiis chymicis« (1677) zu zeigen, daß in den Metallen nichts enthalten sei, was mit Recht als Schwefel bezeichnet werden könne, und die Farbe eines Metalls hänge kei-

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

Digitized by Google

neswegs von dem Gehalt an dieſem Stoffe ab, während ſeine »Nützliche Observationes oder Bemerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen u. ſ. w.« (1676) deutlich zeigen, wie feſt er an dem Glauben eines Gehaltes an Queckſilber in allen Metallen hing, zu deſſen Ausziehung aus Silber, Blei und Antimon er ſich nur ſechs Stunden Zeit ausbat. Auch Becher nahm in den Metallen einen mercurialiſchen Beſtandtheil an (vergl. ſeine unten mitzutheilenden Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle); vorſichtiger war Stahl, welcher in ſeinem Specimen Becherianum (1702) geradezu erklärte, ihm ſei, was man über dieſen Beſtandtheil geäußert habe, ſehr dunkel, und es entbehre des experimentellen Beweiſes; ſo gewiß es ſei, daß die Metalle aus erdigen und verbrennlichen Beſtandtheilen beſtehen, ſo ungewiß ſei, ob etwas Mercurialiſches in ihrer Miſchung enthalten ſei. Profecto, ſagt er, si quis exsurgat, qui nobis pari evidentia, facilitate et simplicitate praxin principii istius (des mercurialiſchen), seu potius enchireseos mercurificandi, detegat atque proferat, quemadmodum ego de sulphureo (dem verbrennlichen) principio praestitisse mihi videor: illi merito gratias habitum iri confido, imo de peritis et harum rerum intelligentibus, audacter spondeo ac promitto.

Fortdauer der Anſicht, daß Queckſilber in den Metallen ſei.

Solche Beweiſe wurden indeß damals für die Exiſtenz eines mercurialiſchen Princips in den Metallen nicht geführt.

Es ſcheint, daß mehrere Chemiker jener Zeit einen Grund dafür, daß Queckſilber als ein Beſtandtheil der Metalle anzunehmen ſei, dann zu haben glaubten, wenn ſie aus der Auflöſung der letzteren mit Salzſäure einen Niederſchlag, der dem aus Queckſilberſolution mehr oder weniger ähnlich war, erhalten konnten. Erzählungen von Mercurificirungen von Metallen, und Ausſprüche, welche den Glauben an einen mercurialiſchen Beſtandtheil derſelben deutlich ausweiſen, liegen indeß aus jener Zeit zahlreich vor. So beſchrieb Wedel in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1682 die Beobachtung, daß er in ſeinem fünfzehn Jahre lang gebrauchten bleiernen Dintenfaß Queckſilber gefunden habe, und er ſchrieb die Entſtehung deſſelben unbedenklich dem zu, daß es die Dinte aus dem Blei ausgezogen habe. So meinte Boerhave, ob er gleich die Angaben über Ausziehung des Queckſilbers aus Metallen gründlich widerlegt hatte (vergl. Thl. I., S. 200), doch in ſeinen Elementis chemiae (1732): maxime antiqua, semperque invalescens magis, est opinio, qua argentum vivum caeterorum habetur omnium metallorum praecipua materies. So erzählte der franzöſiſche

Digitized by Google

Fortdauer der Ansicht, daß Queckſilber in den Metallen ſei.

Chemiker Groſſe in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1733, daß er aus Blei Queckſilber erhalten habe, wenn er Salpeterſäure mit Blei vollkommen geſättigt habe; es ſchlage ſich hierbei ein ſchwarzgraues Pulver nieder, welches das aus dem Blei abgeſchiedene Queckſilber enthalte; und für ſo ſicher gab er ſeine Beobachtung aus, daß es einer beſondern Experimentalunterſuchung bedurfte, um ſeine Angabe zu widerlegen. So wollte ſelbſt noch Pott 1752 aus Grünſpan durch Deſtillation mit kohlenſaurem Ammoniak, Salmiak und Vitriolöl metalliſches Queckſilber dargeſtellt haben, welches in dem Kupfer als Beſtandtheil enthalten geweſen ſei. (Vergl. noch bei Queckſilber im IV. Theile.)

Ich habe hier, der Zeit nach etwas vorgreifend, die Angaben der Chemiker über den Gehalt der Metalle an Queckſilber vollſtändiger zuſammengeſtellt, weil wir nun die Anſichten über die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanzen in einer andern Richtung betrachten wollen, die zu der gleichzeitigen Berückſichtigung mehrerer anderen theoretiſchen Lehren führt. Wir wollen nämlich jetzt vorzugsweiſe die Vorſtellungen über denjenigen Beſtandtheil der Metalle, welcher ihre Verbrennlichkeit bewirkt und von dem ihre Verkalkbarkeit abhängt, unterſuchen; hierzu iſt es nöthig, auf einige Angaben über Verbrennung und Verkalkung aus früherer Zeit zurückzugehen.

Vorſtellungen über die Verbrennung und Verkalkung. — Anſichten der Alten.

Die Meinung der Alten, daß das Feuer ein Element der Körper ſei (vergl. den Abſchnitt über die Elemente im II. Theile, S. 267 ff.), ſcheint anzudeuten, daß ſie das Feuer als etwas Materielles, die Verbrennung als eine einfache Abſcheidung der in einem Körper enthaltenen Feuermaterie betrachteten, und die größere oder geringere Verbrennlichkeit einer Subſtanz als auf einem verſchiedenen Gehalt an Feuermaterie beruhend.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Der große Gehalt an dieſer iſt nach Plinius die Urſache der leichten Entzündlichkeit des Schwefels: neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet, ignium vim magnam ei inesse. Dieſe Anſicht zieht ſich bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts und länger hin, daß die Verbrennlichkeit von dem Gehalt an einem beſtimmten Beſtandtheile bedingt ſei; bei den Arabern und bei den Abendländern bis zu 1700 ungefähr wird dieſer Beſtandtheil figürlich durch den Namen ſolcher Subſtanzen bezeichnet, welche beſonders verbrennlich ſind; bald als fettiger Be-

Digitized by Google

ſtandtheil, bald als Schwefel. Was den Gebrauch des letztern Wortes betrifft, ſo iſt wohl zu merken, daß, wo die Schriftſteller der frühern Zeit vom Schwefel in Bezug auf die Verbrennung reden, dies bald ſo geſchieht, daß ſie den darſtellbaren meinen, und dann nennen ſie gewöhnlich den auch in dieſem enthaltenen, ſeine Verbrennlichkeit bedingenden, Beſtandtheil unter einem andern Namen, bald nennen ſie dieſen letztern Beſtandtheil ſelbſt ohne weiteres Schwefel, wenn von anderen verbrennlichen Körpern, z. B. von Metallen, die Rede iſt.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Wenngleich bei den Arabern und bei den Abendländern der Beſtandtheil, welcher in den verbrennlichen Körpern enthalten ſein und ſich bei ihrer Verbrennung abſcheiden ſoll, nicht mehr geradezu als Feuer bezeichnet wird, ſo bleibt doch die Anſicht, daß dieſer Beſtandtheil wahres Feuer und ſein Freiwerden aus der Miſchung, die ſich als verbrennlicher Körper erweiſt, die Verbrennung ſei, ſehr lange die von vielen Chemikern angenommene. Wir werden weiter unten die verſchiedenen Meinungen kennen lernen, welche man ſich darüber machte, ob das Feuer als ein materieller Beſtandtheil der brennbaren Körper zu betrachten ſei, und inwiefern ſich die Entwicklung von Licht und Wärme als eine Ausſcheidung dieſes Beſtandtheils betrachten laſſe. — Gehen wir zunächſt dazu über, was von Seiten der Chemiker für den Nachweis, ein ſolcher Beſtandtheil, der die Bedingung der Verbrennlichkeit ſei, exiſtire in den verbrennlichen Körpern, geſchehen iſt.

Erkenntniß der Analogie zwiſchen Verbrennung und Verkalkung.

An der Unterſuchung der Metalle und der Verkalkung derſelben bilden ſich die Anſichten über die Verbrennung beſonders aus. Mit einer wahren Verbrennung wurde dieſe Veränderung der Metalle ſchon früher verglichen. Bei Dioskorides und bei Plinius werden die Rückſtände von der Einwirkung des Feuers auf Metalle mit demſelben Namen bezeichnet, wie die Rückſtände der Verbrennung von Holz und ähnlichen Stoffen, als σποδοί, cineres, Aſche; und ſo werden auch noch bei den abendländiſchen Alchemiſten, bis zu Libavius um 1600, die Metalloxyde cineres genannt; κεκαυμένος χαλκός, verbranntes Kupfer, wird das Kupferoxyd bei Dioskorides genannt, plumbum ustum und cinis plumbi usti bei Plinius das Bleioxyd. Aehnlich, wie die Alten die Entſtehung der Metalloxyde mit der Verbrennung von Holz u. a. verglichen, verglichen ſie die Araber, wie es ſcheint, und ſicher die Abendländer, mit der Darſtellung des gebrannten Kalks. Calces werden die Metalloxyde in

Digitized by Google

den lateinischen Uebersetzungen Geber's genannt, ohne daß wir jedoch wissen, ob auch in dem arabischen Originale ein ganz entsprechendes Wort gebraucht ist, und bei den abendländischen Chemikern ist seit dem 13. Jahrhunderte diese Bezeichnung die allgemein gebräuchliche.

Auf was beruht nun der Uebergang eines Metalls in Kalk? Diese Frage beantworten die Naturforscher während zweitausend Jahren: darauf, daß das Metall etwas verliert, indem es in Kalk sich verwandelt.

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

Schon Plato spricht sich um 400 vor Chr. dahin aus, daß sich der Rost bilde, indem sich Erdiges aus dem Eisen absondere; er schon scheint die Verkalkung als auf einer Zerlegung des Metalls beruhend betrachtet zu haben. — Bestimmter giebt Geber in seiner Summa perfectionis magisterii an, daß die Calcination auf einer Trennung eines feuchten Bestandtheils und namentlich des schwefligen Princips beruhe. Er sagt hier: Calcinatio est per ignem pulverisatio, ex privatione humiditatis partes consolidantis. — — Una intentio, quare metalla calcinantur, est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva. In Bezug auf die Oxydation des Queckſilbers, welches nicht zu den Metallen gerechnet wurde, bedient sich Geber nicht des Ausdruckes Calcination, sondern er spricht von der Coagulation des Queckſilbers; diese beruht nach ihm gleichfalls darauf, daß sich etwas aus dem Queckſilber abscheidet, und zwar auch wieder Feuchtigkeit; deshalb muß jener Körper in einem offenen Kolben längerer Hitze ausgesetzt werden, wenn er coagulirt werden soll. Coagulatio est rei liquorosae ad solidam substantiam, per humidi privationem, reductio. — — Habet argentum vivum humiditatem sibi multum unitam, quam ab illo separari non est possibile, nisi per ignis cautam violentiam. — — Coagulatur ex diuturna retentione in igne, cum vase vitreo, cujus collum sit multae longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat, cum continua colli ejus apertione, ut postea possit humiditas ejus evanescere. — Ebenso suchte Albertus Magnus den Grund der theilweisen Verkalkung des Messings bei der Bereitung desselben darin, daß sich etwas davon verflüchtige, und eine Decke von geschmolzenem Glase auf dem Metalle wirkt seiner Meinung nach die Verkalkung abhaltend, nicht weil sie den Zutritt eines Stoffes abwehrt, sondern weil sie die Verflüchtigung hindert. In seiner Schrift de rebus metallicis sagt er: Ligatur (das Messing wird bei dem Schmelzen im metallischen

Geber's Ansichten.

Albertus Magnus' Ansichten.

Digitized by Google

Zustande erhalten) per oleum vitri; tolluntur enim fragmenta vitri, et convertuntur in pulverem, et spargitur (pulvis) in testam super aes, postquam immissa est calaminaris (der Galmei); et tunc vitrum projectum enatat super aes, et non sinit evaporare lapidem et lapidis virtutem, sed reflectit vaporem lapidis in aes, et sic diu et fortiter purgatur aes. —

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

So auch betrachtete Paracelsus den Vorgang der Verkalkung, daß er auf einem Weggehen der schwefligen Theile beruhe, und da er das schweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeständige in ihnen (das Salz) mit dem Körper vergleicht, so nannte er auch die Kalke die Leichname der Metalle, todte Metalle. Von diesem Gleichnisse kommt der Ausdruck Wiederlebendigmachen (revivifier bei den Franzosen noch zu Lemery's Zeit und später) für das Reduciren eines Metallkalkes *). Unter demselben Bilde suchte Cardanus **) den Unterschied zwischen Metall und Kalk zu erläutern. — Agricola drückt sich weniger in Bildern aus, und meint ganz nüchtern (an Geber's Ansicht erinnernd), daß die Calcination der Metalle auf der Verjagung der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit beruhe. In seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er: Causam indagare convenit, ob quam reliqua metalla omnia, auro excepto, comburantur, atque unum altero citius. Aurum quidem terram habet minimam atque purissimam, et optime commistam cum aqua. Unde fit, ut illius terra arceat et contineat humorem, ne eum exspiret; contra humor tueatur et defendat terram, ne accendatur. Ideo non comburitur, et quaecunque ad alia metalla adjecta comburunt ea, purgant aurum. Reliquis autem metallis quia terra est multa et minus pura, minusque bona temperatio, idcirco ipsa ignis violentia intereunt. Nam cum terra flammis accensa fuerit, humorem exhalant. Humor enim non potest ab igni defen-

Paracelsus' Ansichten.

Cardanus' Ansichten. Agricola's Ansichten.

*) Das Wort Reduciren für Metallisiren ist seit Paracelsus in häufigerem Gebrauche; dieser stellt es manchmal noch, zur Erläuterung, mit Revivificiren zusammen.

**) Hieronymus Cardanus, geboren 1501 zu Parma, gestorben 1576, Polyhistor, machte sich hauptsächlich als Arzt und als Mathematiker bekannt; als letzterer hat er wesentliche Verdienste für die Ausbildung der Wissenschaft. Seine Ansichten, so weit sie auf Physik und Chemie Bezug haben, entwickelte er besonders in seinen Werken: de rerum subtilitate und de rerum varietate.

Digitized by Google

dere terram, ut non incendatur, nec incensam restinguere, ut non cremetur; neque contra terra continere humorem, ut eum non exspirent. — Ebenso schreibt Libavius in seiner Alchymia gleichfalls die Verkalkung auf Rechnung eines Verlustes des Metalls an Feuchtigkeit: Metalla, praesertim imperfecta, calcinantur reverberanturque fortiter, donec fusionem vitrariam accipiant, humiditate nimirum tenaci ut plurimum absumpta.

Libavius' Ansichten.

An dem Ende des 16. und in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts ist die allgemeine Meinung die, daß der in dem Metall enthaltene Schwefel bei der Verkalkung durch das Feuer ausgetrieben werde. Der Gehalt an Schwefel wird als die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle betrachtet. Man fragte sich aber auch, welches denn die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels sei, und damit rückte man der Annahme eines nicht darstellbaren, in allen verbrennlichen Körpern enthaltenen und ihre Verbrennlichkeit bedingenden Princips viel näher.

Ansichten über die Zusammensetzung des Schwefels.

Daß schon die Alten sich den Schwefel als etwas Zusammengesetztes, viel Feuer Enthaltendes, dachten, geht aus der Seite 102 angeführten Stelle des Plinius hervor. Geber zuerst — wenn man anders sich auf die lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften verlassen kann — spricht aus, daß in dem Schwefel und seines Gleichen ein verbrennlicher, fettiger Bestandtheil sei. In seiner Summa perfectionis magisterii liest man: Sulphur et suum compar pinguedo sunt terrae; cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleaginosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam. Also alles Verbrennliche habe einen fettigen Grundstoff der Verbrennlichkeit. Diese Anschauungsweise kommt indeß lange Zeit viel weniger vor, als die, wonach der Schwefel selbst als Princip der Verbrennlichkeit betrachtet wird. Erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts bezeichnen wieder einige Chemiker den Grundstoff der Verbrennlichkeit als Oel oder Fett; erst zu dieser Zeit äußern sich auch mehrere Chemiker wieder einmal über die Zusammensetzung des gemeinen Schwefels, während viele andere diesen Körper noch immer als mit dem elementaren Schwefel sehr nahe übereinkommend betrachten. Sylvius de le Boë hielt es um 1670 für eine ausgemachte Sache, der Schwefel bestehe aus Säure und Fett; er sagt in

Sylvius de le Boë's Ansicht.

Digitized by Google

seinem Werke Praxeos medicae idea nova: Sulphur omne oleo imprimis constare et acido spiritu, tam notum est Chymicis, ut ulteriori declaratione non videatur indigere. Den verbrennlichen Bestandtheil des Schwefels bezeichnet er also hier als Oel, als den andern Bestandtheil betrachtet er das, was nach dem Abgange des Oels bei der Verbrennung zurückbleibt, die Säure; der ölige Bestandtheil wird nach ihm bei der Verbrennung abgeschieden. Sylvius faßt, wie Geber, unter der Bezeichnung Oel alles in den Körpern Enthaltene zusammen, was verbrennlich ist; schon 1659 sprach er in seiner Disputatio de alimento rum fermentatione in ventriculo aus: Duplex observatur mistorum vinculum, primarium quidem et potentius, sal (das Feuerbeständige), secundarium vero et imbecillius, oleum (das Verbrennliche); illius vim frangit aqua, hujus immutat et destruit ignis. Das Feuer betrachtete er als nur dann auf die Sinne wirkend, wenn es (bei der Verbrennung) mit dem Träger der Verbrennlichkeit, dem oleum oder pabulum ignis, vereinigt ist; in dem erst genannten Werke sagt er: Ignis, quantum ego saltem potui hactenus observare, nullum producit in nostro sensu calorem, nisi quando in oleo, quod ejus pabulum vulgo dicitur (quo jure, jam non inquiram), existit et subsistit. — Boyle gelang es, aus Schwefelsäure durch Destillation mit Terpenthinöl Schwefel darzustellen; doch ließ er es unentschieden, ob der Schwefel durch die Verbindung der Säure mit verbrennlichem Stoffe entstanden sei, oder ob er schon als Bestandtheil in der Säure existirt habe. Er äußert sich darüber in seinem Chemista scepticus (1661): Cum olei vitrioli et olei terebinthini mixturam in parva retorta vitrea distillassem, obtinebam notabilem certae alicujus substantiae quantitatem, quae, circa retortae collum haerens, seipsam sulphur prodebat, non modo forti admodum odore sulphureo, similique colore, sed et eo, quod, carbonibus imposita, protenus accendebatur, et communis sulphuris ad instar urebat. — — Ab hoc experimento deducere possim vel harum propositionum alteram, vel utramque; verum sulphur posse confici ex duarum ejusmodi substantiarum, quas Chymici pro elementaribus habent, quarumque neutra seorsim tale corpus in se continebat, conjunctione; vel, oleum vitrioli, licet destillatus sit liquor, parsque habeatur salini principii et concreti illius, quòd eum suppeditat, posse tamen corpus esse adeo compositum, ut, praeter salinam ejus

Sylvius de le Boë's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

Boyle's Ansicht.

Digitized by Google

Kunkel's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile. — Bestimmt nimmt aber in dem Schwefel einen öligen Bestandtheil als Ursache seiner Verbrennlichkeit Kunkel an, welcher in seinen »chymischen Anmerkungen, darinnen gehandelt wird von den Principiis chymicis« (1677) sich äußert: »Da ich vom Sulphure communi geschrieben, habe ich ihn für kein Principium (einfachen Körper) gehalten, aber doch statuirt, er bestände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile sei, und habe sein Brennen daher bewiesen.«

Annahme desselben Princips in allen verbrennlichen Körpern und den Metallen. — Phlogistontheorie.

So bildete sich die Ansicht aus, in dem Schwefel sei ein fettiger Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit; daneben bestand noch die Meinung, ein Gehalt an Schwefel selbst sei die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle. Diese griff Kunkel in dem ebengenannten Werke mit Nachdruck an, und suchte den Satz zu widerlegen, welchen um 1670 die meisten Chemiker für wahr hielten: ubi ignis et calor, ibi sulphur. (Wie schon Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen behauptet hatte: »was da brennt, ist sulphur«, sagte auch noch N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie ganz bestimmt: le soulfre est le seul principe, qui s'enflâme.) Vorzüglich aber waren es Becher und nach ihm Stahl, die es zur Anerkennung zu bringen wußten, daß keineswegs in den Metallen gemeiner Schwefel der die Verbrennlichkeit bedingende Bestandtheil sei, und welche dagegen zu beweisen suchten, ein und dasselbe, für sich nicht darstellbare, Princip sei in dem Schwefel, den Metallen und allen verbrennlichen Körpern enthalten, und seine Absonderung gehe in der Verbrennung vor sich.

Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

In seiner Physica subterranea (1669) stellt Becher in Bezug auf die Verbrennung folgende Grundsätze auf. Die Verbrennung ist eine Zerstörung, eine Auflösung des verbrennlichen Körpers in seine Bestandtheile; das drückt er so aus: Manifeste liquet, nihil posse ardere, quod non summe raribile (zertheilbar) sit, et omne, quod ardet, rarescere (sich zertheile) et in atomos resolvi. Ein einfacher Körper, der keiner Zerlegung fähig ist, kann somit nicht brennen. Quodcunque non potest rarefieri, id etiam non potest flagrare. Die Feuererscheinung beruht auf der bei dieser Auflösung statthabenden Zertheilung und Verdünnung des verbrennlichen Körpers: concludimus, causam ignificationis seu incensionis omne id esse, quod rarefacit summeque attenuat. Jeder Körper, welcher

Digitized by Google

verbrennlich iſt, muß aber in ſich eine Urſache der Verbrennlichkeit haben; ignem sustinens corpus, animam quoque ignis patientem habebit. Dieſe Urſache ſucht er in dem Gehalte an einem beſtimmten Principe, welches er als fettige Erde, terra pinguis, bezeichnet; ſie iſt aber nicht gemeiner Schwefel, ſondern nur ein Beſtandtheil auch von dieſem: a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido, et nostra hac secunda (pingui) terra. Dieſe Erde muß auch in den mineraliſchen Subſtanzen enthalten ſein, wofern dieſe brennbar ſind: cum in omnibus animalibus et vegetabilibus pinguetudinem inveniamus, quam Neoterici nostri oleum vocant: quis dubitet, et eam fossilibus inesse, cum aliqua ardere, flagrare, in cineres redigi, ipsa etiam metalla in flammas redigi et comburi posse constet. Die Verkalkung der Metalle beruht auf dem Austreiben dieſer terra pinguis durch Feuer: Ignis omnia dissolvit et disunit, quae ex heterogeneis partibus constant. — — In metallis pars volatilior ab igne expellitur; der Gebrauch von Flüſſen beruht nach Becher darauf, daß dann die ſchwefligen Theile verhindert werden, wegzugehen; ganz ſo, wie es ſich ſchon Albertus Magnus (Seite 104 f.) vorgeſtellt hatte. Neben der terra pinguis, deren Annahme die verbeſſerte Hypotheſe vom Schwefel der Früheren iſt, betrachtete Becher noch eine terra lapidea und eine terra mercurialis, den früheren Begriffen von Salz und Queckſilber entſprechend, als Beſtandtheile der Metalle (vergl. Theil II., Seite 277), und wie Paracelſus (Seite 105 in dieſem Theile) verglich auch Becher die eine von dieſen mit dem Leibe, die andere mit der Seele; nur lebendige (reguliniſche) Metalle können ſich verkalken und ſind brennbar; sequitur, priorem terram (lapideam) ut corpus, hanc vero posteriorem (pinguem) ut animam se habere, et proinde talis constitutionis esse debere, ut priori associari queat, nempe ignem sustinere.

Becher's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung.

Nach Becher beſtehen alle Metalle aus den genannten drei Erden, für welche er manchmal noch geradezu die Bezeichnungen der Früheren braucht; ſeine Angaben darüber erinnern ſehr an Geber's oben (S. 97 f.) mitgetheilte Anſichten. Becher urtheilt z. B. über die Zuſammenſetzung des Eiſens: ejus mixtum essentialiter intrant multae partes terrae rubrae stipticae, unctuosum in ferro quidem fortis est, sed pauca quantitate, nec humidi metallici sufficiens quantitas; oder kurz: Ferrum constat ex multo sale, paulo sulphure et pauciori mercurio. Ebenſo ſind die Unter-

Becher's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle.

Digitized by Google

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

schiede in der Zusammensetzung der anderen Metalle: Cuprum terram habet dilutiorem, magis rubram; — — aurum terram habet rubram fixissimam et purissimam, unitam substantiae mercuriali purissimae, mediante sulphure penetrante; — — argentum componitur ex multa terra alba (sale), pauco unctuoso (sulphure) et pauciori humido (mercurio); — — stannum multum terrae calcis habet, paucissimum mercurii, sulphur impurum et imperfectum; — — plumbum magnam mercurii quantitatem, modicum sulphuris, paucissimum terrae seu salis habet. —

Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Auf diese Ansichten gestützt, spricht sich auch Becher dafür aus, daß die Metalle in der Erde sich noch stets erzeugen, und im I. Supplement zu seiner Physica subterranea handelt er hierüber weitläufig. Er sagt hier, er wisse wohl, daß Einige behaupten, die Metalle seien von Anfang der Welt an, und eine Zusammensetzung und fortwährende Bildung derselben sei nicht anzunehmen; auch der heilige Augustin sei dieser Meinung. Aber diese irren sämmtlich; denn alle Körper unter dem Monde (omne corpus sublunare) seien gemischt, und was gemischt sei, müsse durch Zusammentreten seiner Bestandtheile sich fortwährend bilden können; also auch die Metalle. Auch werde diese Schlußfolgerung durch die Erfahrung gerechtfertigt; schon Plinius sage (vergl. S. 97), in Elba gigni ferri metallum, und Strabo berichte noch viel bestimmter, dort wachse das herausgeförderte Eisen wieder nach. Ebenso erzähle Albertus Magnus, in Sclavonien decke man die armen Gänge dreißig Jahre lang zu, damit die Metalle darin reifer und besser werden. Auch schreibe Agricola von dem Eisen, welches man aus Wiesen grabe (Rasen-Eisenstein), es brauche 10 Jahre zu seiner Reifwerdung und Zeitigung. (Diese Ansicht über die allmälige Entstehung der Metalle war zu Becher's Zeit ziemlich allgemein; selbst Boyle konnte sich darüber nicht hinaussetzen, und Tacheniu s führt in der antiquissimae Hippocraticae medicinae clavis gleichfalls die Eisenwerke zu Elba als Beweis dafür an.)

Becher gab seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Erklärungen über die Ursache ihrer Verbrennlichkeit mehr in allgemeinen Umrissen, als daß er sie in den Specialitäten aller einzelnen Processe durchgeführt hätte. Oefters spricht er den Wunsch aus, es möge ihm ein Nachfolger werden, welcher seine Theorie vervollkommne; und um hierzu

Digitized by Google

Anlaß zu geben, ſtellte er manche Behauptung beſtimmt auf, welche er vielleicht noch zurückgehalten und mit directeren Beweiſen zu unterſtützen geſucht hätte, wenn ihm ein ruhigeres Leben und eine ungeſtörtere Beſchäftigung mit der Wiſſenſchaft vergönnt geweſen wäre. Clare heic loci scribo, ſagt er einmal bei einer ſolchen Gelegenheit in der Physica subterranea, quoniam ab improbis Sophistis et Philosophicidis persecundus, vix per horam vitae tutus sum, optaremque, ut aliqui ea ad finem perducerent, quorum ego heic loci posui fundamentum. Sein Wunſch ging in Erfüllung, indem Stahl die von Becher geäußerten theoretiſchen Anſichten weiter fortbildete. Gleich bei ſeinem erſten literariſchen Auftreten zeigt ſich Stahl als Anhänger der Becher'ſchen Lehre; ſeine Zymotechnia fundamentalis, seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum sulphur rerum arte producendi et alia utilia experimenta atque observata inseruntur, welche 1697 erſchien, enthält ſchon ſeine Zuſtimmung zu Becher's Anſicht, daß der Schwefel denſelben verbrennlichen Stoff (Becher's terra pinguis) enthalte, wie die Metalle, und daß die Schwefelſäure der andere Beſtandtheil des Schwefels ſei, gerade wie der Metallkalk der andere Beſtandtheil eines Metalls. Das angekündigte experimentum novum ſollte hierfür den Beweis liefern, indem nach ihm eine Reduction der Schwefelſäure zu Schwefel auf demſelben Wege bewerkſtelligt wird, auf welchem die der Metalle vor ſich geht; durch Erhitzung mit Kohle. Zu dieſem Ende wurde die Schwefelſäure erſt an Alkali gebunden, dann mit Kohle erhitzt, wo ſich jetzt neu gebildeter Schwefel aus der Schwefelleber durch Säuren ausſcheiden laſſe. Seine Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle und die Verbrennung entwickelte Stahl 1702 weitläufiger, wo er Becher's Physica subterranea neu herausgab; er beklagt hier, daß dies Werk ſo wenig Anerkennung gefunden habe, und ſucht ihm dieſe beſonders durch ſein beigefügtes Specimen Becherianum zu erwirken. Stahl ſagt in dem letztern nochmals beſtimmt, daß die verkalkbaren Metalle aus einer beſondern brennbaren Subſtanz und Metallkalk zuſammengeſetzt ſind: Ignobilia metalla continent substantiam inflammabilem, quae nudo igne aperto in auras abiens, metallum in cinerem fatiscens relinquit. Reduction der Metallkalke iſt Vereinigung mit dieſer brennbaren Subſtanz: Metallis ita combustis non licet in metallicam suam faciem reverti per quodcunque aliud experimentum vel additamentum, nisi quod materiam

Stahl's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung.

Digitized by Google

talem inflammabilem illis iterum communicare atque insinuare possit.

Einführung des Begriffs des Phlogiston durch Stahl.

Jene brennbare Subſtanz, welche man bisher bald als sulphur oder sulphureitas, bald als oleum oder pinguetudo oder terra pinguis unterſchieden hatte, und welche nach Stahl nicht Feuer ſelbſt, ſondern nur die Bedingung der Entſtehung des Feuers iſt, nannte er Phlogiſton: Ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrit materia et principium ignis, non ipse ignis. Ego Phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat. An einer andern Stelle definirt er das Phlogiſton als materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat Es iſt die Subſtanz, durch deren Abſcheidung die Metalle zu Kalken werden; solo urendi actu, in libero aëre, substantia haec e mineralibus et pluribus metallis ita absumitur, ut tota prior compages in cineris speciem dilibatur; id quod manifestum est in plumbo, stanno, cupro, ferro etc., quae singula, levi ustione continuata, ita in cineres abeunt, dum portio haec, de qua nobis hucusque sermo est, igneo motu in auras exhalat. Als Phlogiſton bezeichnet alſo Stahl das Princip des Brennbarſeins, nicht ganz dem Begriffe des griechiſchen Wortes entſprechend, welches Verbranntes bezeichnet und nicht Brennbares, was die Chemiker jener Zeit darunter verſtanden. Dieſer Ausdruck iſt indeß von ihm nicht zuerſt gebraucht, ſondern nur ſchärfer definirt und allgemeiner eingeführt worden. Denn ich finde in Boyle's ſchon 1661, alſo lange vor Stahl, gedrucktem Chemista scepticus folgende Citation aus Sennert's Schriften: Ubicunque pluribus eaedem affectiones et qualitates insunt, per commune quoddam principium insint, necesse est. At colores, odores, sapores, esse *φλογιστόν* (brennbar ſein), et similia alia, mineralibus, metallis, plantis, animalibus insunt. Aber ſo wenig kam dieſe Bezeichnung in Aufnahme, daß Stahl ſie als eine neue vorſchlagen und einführen mußte. — Seine Verbrennungstheorie und ſeine Anſichten über die Metalle entwickelte Stahl ſpäter, außer in ſeinen Vorleſungen, die dann auch als Lehrbücher erſchienen, hauptſächlich in ſeinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem ſogenannten Sulphure« (1718). Nach einer Einleitung, welche die Ausbildung der Scheidekunſt durch die ihm vorhergehenden Chemiker zum Gegenſtande hat, und nach einer gebührenden

Digitized by Google

Einführung des Begriffs Phlogiston.

Anerkennung der Verdienste Becher's, geht Stahl in dieser Schrift zu dem Beweis über, daß eine Menge der wichtigsten chemischen Fragen nicht beachtet, eine Menge der nothwendigsten Erklärungen von den Chemikern seiner Zeit nicht gegeben würden. Er führt zahlreiche Beispiele auf, besonders aber verweilt er dabei, daß die Verbrennung und Verkalkung schlecht erklärt werden. »Wer hat von diesem Ereignisse« (dem Verkalken der Metalle) »nur einige scheinbare wahre Ursache angemerkt?« fragt Stahl. »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indeß haben geübte Chymici das größeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, daß sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. —— Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet.« Dieses Grundwesen, die Bedingung der Verbrennlichkeit, ist in allen brennbaren Substanzen dasselbe: »es ist vor die Augen zu legen, daß sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet.« In Bezug auf die Benennung dieses Grundwesens sagt er hier: »Es ist meines Erachtens das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen Phlogiston, zu deutsch brennlich, beleget.« Bei einigen Substanzen wird bei der Verbrennung dieses Phlogiston ganz als Feuer abgeschieden, bei anderen nur theilweise als Feuer, theilweise in seiner eigenthümlichen Form, als Ruß, welchen Stahl als das möglichst rein darzustellende Phlogiston ansieht. Von dem aus der Verbrennung des Terpenthinöls dargestellten Ruß sagt er z. B.: »es ergiebt sich von selbsten, daß er das wahre Principium, sowohl der Fettigkeit, als der Brennlichkeit gewesen«, denn an der Luft angezündet, verbrenne er ohne allen Rückstand. Die Identität des Brennbaren in den Metallen und den Vegetabilien sucht er nun besonders nachzuweisen, sodann, daß das Phlogiston etwas ganz Anderes sei, als der gemeine Schwefel (seine Hauptgründe dafür habe ich Seite 78 mitgetheilt), und endlich weitläufig, wie der Schwefel selbst zusammengesetzt sei.

Digitized by Google

Stahl's Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Was die Entstehung der Metalle angeht, welche wir hier noch einmal berühren wollen, so weicht Stahl von Becher ab. Dieser hatte noch fortdauernde allmälige Bildung derselben und ihrer Erze angenommen (vergl. S. 110); Stahl hingegen spricht in seiner Schrift von dem sulphure aus, weit wahrscheinlicher sei es, »daß die ganghaftig befindlichen Erze, stracks von Anfang, in die allerweiseste Eintheilung, Befestigung und Auszierung der Erde mit eingelegt und eingeschaffen worden«. Er verspottet Diejenigen, welche glauben, die unedlen Metalle würden mit der Zeit besser, reifer, garer, den edlen Metallen ähnlicher; er verweiset sie auf die Bergwerke, aus denen man seit Jahrtausenden unedles Metall entnehme, ohne daß das, was man jetzt gewinne, edler oder von der Zeit garer gekocht sei, als das früher geförderte. »Die britannischen Cassiterides sind nun über 2000 Jahre bekannt, und ist doch die Küche so übel bestellt, daß man sich jeden Gedanken vergehen lässet, daß das Zinn einmal ausgekocht sein möchte. Es ist eine eigene Art Windeier« (die unedlen Metalle), »sie wollen nicht hart werden.«

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Wir haben eben die Grundzüge der Phlogistontheorie dargestellt, wie sie Stahl entwickelte und welche seine Schüler bald weiter ausarbeiteten. Neben Neumann, Pott, Eller und Marggraf, welche als die vorzüglichsten Repräsentanten dieser Theorie in Deutschland schon im I. Theil besprochen wurden, ist Juncker *) hier noch hervorzuheben, dessen Conspectus chemiae theoretico-practicae in forma Tabularum repraesentatus, in quibus physica, praesertim subterranea (d. i. mineralische oder unorganische Chemie) et corporum naturalium principia, habitus inter se, proprietates, vires et usus ——e dogmatibus Becheri et Stahlii potissimum explicantur (zuerst 1730) eine der vorzüglichsten Autoritäten für die Phlogistontheorie abgab. In Frankreich findet man bald nach 1700 Stahl's Ansichten gekannt und benutzt, aber dadurch verändert, daß man statt der von ihm gegebenen Namen die älteren braucht, und Stahl's Lehren ausspricht, als ob sie eine unmittelbare Folge der früheren Meinungen seien. So nennt Homberg den brennbaren Bestandtheil der Metalle hartnäckig immer noch Schwefel, ob er gleich weiß, daß er von dem gemei-

*) Johann Juncker, 1683 zu Lehndorf in Hessen geboren, starb 1759 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Halle.

Digitized by Google

nen Schwefel verſchieden iſt, und er braucht lieber in einer Abhandlung von 1703 den Ausdruck soufre du soufre commun, als daß er ſich dazu bequemt, die Bezeichnung Phlogiſton anzunehmen; noch 1710 bezeichnete er das Princip der Verbrennlichkeit als Schwefel, und ſuchte zu beweiſen, in den verbrennlichen Mineralien und in den vegetabiliſchen Subſtanzen ſei Schwefel von einerlei Art enthalten. Ebenſo drückt St. F. Geoffroy noch 1718 denſelben Begriff durch soufre principe oder principe huileux aus, an die früheren unklaren Bezeichnungen sulphur und oleum ſich lieber anſchließend, als an Stahl's Phlogiſton, und erſt Macquer ließ hier Stahl's Verdienſten die gehörige Anerkennung zu Theil werden. Gehen wir indeß von den Chemikern, welche die phlogiſtiſche Theorie benutzten, ohne ſich als Anhänger Stahl's zu bekennen, zu denen über, deren Nichtübereinſtimmung mit des Letztern Lehre offen vorliegt. Wir wollen hier zuerſt die abweichenden Anſichten derjenigen Forſcher kurz angeben, welche ohne reformirende Wirkung geblieben ſind, und dann genauer erörtern, welche Arbeiten zu dem Umſturze der Phlogiſtontheorie hinführten.

Aufnahme der Phlogiſtontheorie.

Unter Stahl's Zeitgenoſſen ſind Fr. Hoffmann und Boerhave die bedeutendſten Autoritäten, welche ſich gegen des Erſtern Theorie ausgeſprochen haben. Hoffmann ſtimmte in einzelnen Stücken mit der Lehre vom Phlogiſton überein, und nahm ſelbſt letztere Bezeichnung für den Beſtandtheil der Körper, welcher ihre Verbrennlichkeit bedinge, an; den Schwefel z. B. betrachtete er als zuſammengeſetzt aus Säure und Phlogiſton, welches letztere in den Fetten und ätheriſchen Oelen am reichlichſten enthalten ſei; acidum, si accenditur sulphur et ejus vapor colligitur, ad oculum sisti potest; substantia vero illa altera phlogista ejus solutione in oleo tam expresso, quam destillato, se sensibus offert, ſagt er in der Sammlung ſeiner Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722). Aber in den Metallen nahm er kein Phlogiſton an, er glaubte nicht, daß die Verkalkung auf einem Verluſte des Metalls an einem Beſtandtheil beruhe, ſondern er hielt es für wahrſcheinlicher, daß Verkalkung die Verbindung des Metalls mit einem Stoffe ſei, den er als Schwefelſäure bezeichnete. Bei dem Röſten der (ſchwefelhaltigen) Erze bleibe das Metall verkalkt zurück, und zwar weil es Schwefelſäure aufgenommen habe, welche in dem Schwefel enthalten geweſen ſei, deſſen Phlogiſton bei der Verkalkung ſich ausgeſchieden habe. Jede Verkalkung beruhe auf der Aufnahme ſolcher Schwefel-

Abweichende Anſichten anderer Chemiker. Fr. Hoffmann's.

Digitized by Google

Fr. Hoffmann's Anſichten über die Verkalkung.

ſäure, und Reduction ſei Entziehung dieſer Säure, welche mit Metall verbunden den Kalk bilde, nicht Zuführung eines Stoffes, welcher mit Kalk verbunden das Metall bilde (welches letztere Stahl's Meinung war). In dem Abſchnitt des eben angeführten Werks, wo er ſeine experimenta circa mirabilem carbonum virtutem beſpricht, drückt er ſich hierüber folgendermaßen aus: In metallurgicis laboribus res notatu digna est, quod minerae joviales, item ferreae, cupreae et plumbeae, calces quoque antimoniales, item scoriae et vitra metallorum, non in purum metallum vel minerale suum liquari possint, nisi carbones immediate accedant et misceantur, ac demum subministrato aperto igne fundantur. Utrum hac ratione, quae nonnullorum est sententia, quippiam istius, quod in carbonibus latet, phlogisti, in ipsam metallicam mixtionem simul transeat, et id, quod igne vel additione aliarum rerum in calcinatione absumtum est, restituat, — an potius tantum hoc modo separetur illud, quod eorum fluxilitatem impedit, res non tam clara atque evidens est, quin accuratiorem adhuc mereatur inquisitionem. — Nos rem ita explicavimus: inhaerescit mineris metallicis sulphuris acidum, quia per leniorem praecedentem calcinationem pars oleosa et inflammabilis avolat; metallorum quoque ac mineralium calces ac vitra identidem acido, quod intime poros penetrat et particularum figuram et situm immutat, debentur; hoc acido sale, tanquam causa, sublato, reditus fit in pristinum corpus. Indicantur itaque ea, quae intime penetrant, et quae acidum absorbendi potentia pollent, quo spectant maxime carbones, qui in flammam redacti, corporibus reducendis non modo immediate ignem subministrant, sed et simul oleoso et rarefactivo alcalino volatili suo principio intimos poros, ubi acidum occultum est, ingrediuntur, illud absorbent, et sic metallum restituunt. — Dieſe Anſicht Hoffmann's fand indeß nicht viele Anhänger; abgeſehen von der Unzulänglichkeit ſeiner Beweisführung, daß in den Kalken eine ſolche Säure enthalten ſei, ſtand ſeine Erklärung der Stahl'ſchen weit an Klarheit und auch an Conſequenz nach, ſofern Stahl die Bildung der Säure aus Schwefel und der Kalke aus Metallen als analoge, Hoffmann aber als entgegengeſetzte betrachtete, da nach ihm ſich die Säure aus Schwefel durch Zerlegung des letztern, der Kalk aus Metall durch Verbindung des letztern bilden ſoll.

Boerhave's Anſichten.

Boerhave erkennt in ſeinen Elementis Chemiae (1732) die Stahl'ſche Theorie nicht an; er beginnt die Darſtellung der Lehre von der Ver-

Digitized by Google

Boerhave's Ansichten über die Verbrennung und Verkalkung.

brennung damit, daß er sagt, bei diesem Gegenstande mehr als bei jedem andern müsse man sich vor der Speculation hüten und nur empirisch forschen, und namentlich jede Hypothese meiden. Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi velimus per dubia nosmet incertos dare et praecipites. Die Vernachlässigung dieser Vorsicht habe zu großen Irrthümern in der Chemie und Physik geführt, und ebenso in der Medicin, wo Aerzte sich mit Fragen, die mit den Untersuchungen über Wärmeerzeugung in Zusammenhang stehen, beschäftigt hätten. — Auch Boerhave nimmt indeß in allen verbrennlichen Körpern einen besondern Bestandtheil an, der sie verbrennlich mache, und glaubt, daß die Verbrennung mit der Abscheidung dieses Bestandtheils verbunden sei, und daß das Zurückbleibende der andere, unverbrennliche Bestandtheil sei. Was in einem Körper verbrennlich ist, nennt er das pabulum ignis, in dem Schwefel oleum. Die Verbrennung des letztern zeigt auch nach Boerhave, daß dieser Körper aus einem sauren und einem brennbaren öligen Bestandtheil zusammengesetzt ist. Sulphuris oleosa, combustibilis pars dum in igne deflagrat, pars salina acidissima, oleo vitrioli simillima nascitur. Allein er scheint nicht die pabula ignis in den verschiedenen verbrennlichen Stoffen als einen einzigen besondern Körper anzusehen, und er spricht sich namentlich gegen die Ansicht über die Zusammensetzung der Metalle aus, nach welcher in ihnen Erde (Metallkalk) mit einem verbrennlichen Stoffe gemischt enthalten sei; er führt weitläufig den Beweis, daß aus den Metallen nichts dargestellt werden könne, was den Namen Erde verdiene; in einigen Metallen nimmt er hingegen Schwefel als Bestandtheil an, und in Bezug hierauf stellt er einmal, bei Gelegenheit der Verkalkung des Bleies, Fragen auf, welche an Stahl's Theorie erinnern. Im Allgemeinen betrachtet zwar Boerhave die Kalke als nicht wesentlich, sondern nur der Form nach, von den Metallen verschieden; deßhalb sagt er: Quam mire latere varia forma abscondente queunt metalla, quam facile inde iterum apparere, und fragt dann: an sulphurea quadam parte ablata, vitrescun (sich verkalken) metalla in igne? Sic vitri stibiati confectio suadet, suadent alia. An, reddito sulphure hoc, metallica forma redit? Multa id docent, in plumbo praecipue. Doch spricht er sich nicht diese Fragen bestimmt bejahend aus, und lehnt ihre Aufstellung offenbar mehr an die alchemistische Ansicht vom Schwefel, als an die Stahl's

Digitized by Google

vom Phlogiſton an, wie denn ſeine Meinung über die Zuſammenſetzung der Metalle ſich überhaupt der der Alchemiſten nähert (vergl. S. 101). Was nach Boerhave bei der Verbrennung vor ſich geht, darauf werde ich weiter unten zurückkommen, wo ich über die verſchiedenen Anſichten, weßhalb Luftzutritt bei der Verbrennung nöthig iſt, zu berichten habe.

Solche Ausſprüche gegen Stahl's Lehre von der Zuſammenſetzung der Metalle und gegen ſeine Phlogiſtontheorie fanden damals keine Anhänger; alle bedeutenderen Chemiker während der erſten drei Viertel des 18. Jahrhunderts erkannten dieſe Theorie als wahr an, und unbeſtreitbar iſt für ſie, daß ſie einen großen Fortſchritt in der Fähigkeit, chemiſche Erſcheinungen unter allgemeineren Geſichtspunkten zu betrachten, in ſich ſchloß, daß ſie die damals am beſten ſtudirten Erſcheinungen ſehr genügend erklärte. Keine Verminderung ihrer Autorität bewirkten die Zweifel, welche ausgezeichnete Gelehrte aus anderen Zweigen der Naturforſchung gegen die Exiſtenz des Phlogiſtons ausſprachen. Der bedeutendſte unter dieſen iſt Buffon, welcher in dem zweiten Supplementbande zu ſeiner Histoire naturelle (1774) geradezu erklärte, das Phlogiſton exiſtire mehr in den Syſtemen der Chemiker, als in der Natur, es ſei keine einfache Subſtanz, ſondern eine Verbindung von Luft und Feuer, und die Begriffe, welche man über dieſes, ohne genügenden Grund angenommene, Princip aufſtelle, ſeien dunkel und unvollſtändig. Macquer, welcher damals in Frankreich der bedeutendſte Repräſentant der phlogiſtiſchen Theorie war, ließ dieſe Schmähung nicht ungeſtraft; Buffon iſt gemeint, wenn Macquer in ſeinem Wörterbuche (1778) — da, wo er über die Urſache der Kauſticität handelt, und im Allgemeinen den Grundſatz aufſtellt, die Exiſtenz einer Subſtanz laſſe ſich erweiſen, ohne daß man ſie zu iſoliren und in einer Flaſche eingeſchloſſen vorzuzeigen nöthig habe, und aus der bloßen Nichtdarſtellbarkeit dürfe auf die Nichtexiſtenz keineswegs geſchloſſen werden, — bemerkt, dieſe elende Art, das Daſein einer Subſtanz zu bezweifeln, ſei doch von einem gewiſſen Mann gebraucht worden, welcher ſich in große chemiſche Unterſuchungen mengen wolle, ohne von dieſer Wiſſenſchaft etwas zu verſtehen. Höflicher und ausführlicher antwortet dann Macquer noch an Buffon da, wo er die Lehre vom Phlogiſton ſelbſt auseinanderſetzt, und er ſucht hier die Annahme dieſer Subſtanz durch die ſchon von Stahl gegebenen Gründe zu rechtfertigen.

Buffon's Einwürfe gegen die Phlogiſtontheorie.

Digitized by Google

Uebergang zu dem Sturze der Phlogistontheorie. — Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

In großer Anzahl lagen indeß zu dieser Zeit schon Beobachtungen vor, deren nachmalige Bestätigung, Erweiterung und richtige Deutung plötzlich die Phlogistontheorie stürzte. Diese Beobachtungen gingen darauf, daß die Metalle bei ihrer Calcination schwerer werden, obgleich sie nach der phlogistischen Lehre dabei einen Bestandtheil, das Phlogiston, verlieren sollen; sie lehrten zugleich den Einfluß kennen, welchen die Luft bei der Verkalkung und Verbrennung ausübt. Gehen wir von diesen zahlreichen Beobachtungen zuerst diejenigen durch, welche die Thatsache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung außer Zweifel setzten, aber gar nicht oder unrichtig erklärten, und betrachten wir nachher abgesondert diejenigen, welche mit der Auffindung der richtigen Erklärung in mehr oder weniger nahem Zusammenhange stehen.

Geber.

Schon Geber scheint bemerkt zu haben, daß Blei und Zinn bei ihrer Verwandlung in Kalke schwerer werden; er drückt aber seine Wahrnehmung nur undeutlich aus. Er sagt in der Summa perfectionis magisterii von dem Blei, aus ihm lasse sich Silber gewinnen, und zeigt hiermit höchstwahrscheinlich seine Kenntniß an, daß das gewöhnliche Blei bei der Cupellation, welche er vorzugsweise als artificium oder magisterium (Kunst- oder Meisterstück) bezeichnet, etwas Silber giebt. Ex plumbo per nostrum artificium de facili argentum formamus, drückt er sich aus; non conservat proprium pondus in transmutatione, sed mutatur in novum pondus; und von dem Zinn sagt er: pondus acquirit in magisterio. — Später wurde diese Gewichtszunahme wenig beachtet, bei den übrigen Chemikern aus dem Zeitalter der Alchemie finden wir keine Angaben darüber; nur Paul Eck von Sulzbach, dessen Clavis philosophorum, dem Datum der darin näher angegebenen Experimente zufolge, um 1490 ausgearbeitet wurde, spricht hier bestimmt davon, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, und beschreibt seine über diesen Gegenstand an Queckſilber und Queckſilberamalgam, die er verkalkte, angestellten Versuche.

Paul Eck.

Cardanus.

Um so mehr Beobachtungen liegen aus dem 16. und 17. Jahrhundert über diesen Gegenstand vor. Cardanus nach seiner Schrift: de rerum subtilitate (1553), hatte die Gewichtszunahme bei der Verkalkung des Bleies wahrgenommen, und erklärte sie durch die Entweichung der himmlischen Wärme (der Feuermaterie, vergl. unten über das negative Gewicht des Phlogistons), welche dem reguliniſchen Metalle sein Leben gegeben habe

Digitized by Google

Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung. Scaliger.

(vergl. Seite 105). — Scaliger*) hingegen erklärte dieselbe Beobachtung durch die Verzehrung der in dem Metall eingeschlossen gewesenen Lufttheilchen, wodurch der Kalk specifisch schwerer werden müsse, was er mit der Zunahme der absoluten Schwere verwechselte. Diese Erklärung finden wir später bei Kunkel und bei Stahl's Schülern wieder (vergl. unten Kunkel's und Juncker's Ansichten). Viele Beobachtungen über diesen Gegenstand wurden an dem Antimon gemacht; so bemerkte

Hamerus Poppius.

schon Hamerus Poppius, ein deutscher Arzt, in seiner Basilica Antimonii, sive expositio naturae Antimonii (1618), daß das Gewicht desselben bei dem Verkalken mittelst des Brennspiegels eher zu- als abnimmt; licet copiosus fumus multum de antimonio dissipari arguat, tamen antimonii pondus post calcinationem auctum potius quam diminutum deprehenditur. — Ausführlicher besprach dieses Verhalten Lefèvre in seinem Traité de chymie (1660), und bestimmte genauer die Gewichtszunahme, welche an dem Antimon in dem Focus eines Brennglases stattfindet, und die er sich als auf der Fixirung von Lichtmaterie beruhend vorstellte.

Lefevre.

Tachenius.

— Tachenius stellte (1666) in seinem Hippocrates chemicus fest, daß das Blei, wenn es zu Mennige gebrannt wird, um Ein Zehntel an Gewicht zunimmt, bei der Reduction aber das frühere Gewicht wieder zeigt, und er schrieb diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung einer Säure, welche in der Holzflamme enthalten sei und von dem Bleikalke absorbirt werde. — Der französische Akademiker Duclos stellte 1667 Versuche über die Zunahme des Gewichts an, welche das metallische Antimon in dem Focus eines Brennspiegels zeigt; er fand den Kalk um Ein Zehntel schwerer als das angewandte Metall, und glaubte diese Erscheinung durch die Annahme erklären zu können, der Kalk verbinde sich mit schwefligen Theilchen, welche in der Luft enthalten seien.

Duclos.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Die eben mitgetheilten Erklärungen blieben ohne wesentlichen Einfluß auf die theoretischen Ansichten, welche man später über das Phänomen der

*) Julius Cäsar Scaliger, ein bekannter Polyhistor des 16. Jahrhunderts, war 1484 zu Riva am Gardasee geboren. Nachdem er in seinen früheren Jahren abwechselnd in Kriegsdiensten gestanden und zwischendurch mit Philosophie und Medicin sich beschäftigt hatte, ließ er sich 1532 zu Agen in Frankreich (Departement des Lot und der Garonne) nieder, wo er 1558 starb. Gegen Cardanus schrieb er seine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate; von seinen Schriften schlägt sonst noch in die Chemie ein seine Doctrina vera Alchymiae atque artis metallicae.

Digitized by Google

Gewichtszunahme bei der Verkalkung hegte. Um die Mitte des 17ten Jahrhunderts macht sich eine andere Vorstellung dafür geltend, man betrachtet nämlich jene Erscheinung als auf dem Zutritt ponderabler Feuermaterie beruhend. Diese letztere Ansicht zählt so bedeutende Autoritäten zu ihren Anhängern, daß wir bei ihrer Betrachtung etwas weitläufiger verweilen müssen.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Becher, welcher zuerst die phlogistische Vorstellung für die Verkalkung der Metalle gab, daß sie hierbei das allgemeine Princip des Brennbarseins verlieren, ließ sich in dieser seiner Ansicht nicht irre machen durch die ihm wohlbekannte Thatsache, daß die Metalle bei der Verkalkung, wo sie einen solchen Verlust erleiden sollen, doch nicht leichter werden, sondern im Gegentheil an Gewicht zunehmen; er erklärte vielmehr das letztere als eine den Proceß der Verkalkung nur begleitende, dafür nicht wesentliche, Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. In seiner Physica subterranea (1669) fährt er, nachdem er die Verbrennung als eine Zertheilung des verbrennlichen Körpers (Seite 108) betrachtet hat, folgendermaßen fort: Nunc a disjunctione continuitatis ad alterum progrediamur, nempe alterationem gravitatis, quae proxime continuitatem seu quantitatem sequitur. Hanc vero igne alterari certissimum est, nam stannum, licet per se in cineres redigatur, gravius tamen fit, et antimonium, speculo caustico calcinatum, licet multas particulas evaporet, gravius tamen fit. Et capellas, si probe cum injecto metallo ponderes, licet multum metalli videatur evaporare, si tamen eas postea ponderes, invenies notabiliter graviores existere, quam antea in toto cum metallis et omnibus additis erant. Hanc gravitatem igne causatam, Peripatetici non libenter audiunt; qui imaginariis tantum qualitatibus, et nudis vocabulis, ignis potentiam tribuunt, substantiamque esse negant; at si non sit substantia, quomodo corpora reddet graviora? — Clarum ergo erit, metalla igne tractata, sine ulla alia additione, graviora reddi, id est, in gravitate mutari. Hoc vero solo coctionis vocabulo fieri, sine corpusculorum interpositione et interventu, absurdum et durum est. — — Statuendum ergo, ab igne particulas prodire, quae in corpora agunt, et in iis pro subjecti tamen varietate figuntur, unde major gravitas. Und allgemein: Practici, omnia corpora reverberii igne tractata rufescere et graviora reddi, cernunt; merito et coloris et gravitatis causam igneis particulis, subjecto reverberii igne tractato inhaerentibus, adscribent.

Becher.

Digitized by Google

Erklärung durch Annahme einer ponderabeln Feuermaterie. Boyle.

Eine vorzügliche Autorität gewann dieſe Anſicht an Boyle, welcher ſich hauptſächlich in ſeinen Abhandlungen: Experimenta nova, quibus ostenditur, posse partes ignis et flammae reddi stabiles ponderabilesque und Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae (1673) dafür ausſprach. Boyle bezweifelt hier, daß die Verkalkung lediglich als auf der Ausſcheidung eines Beſtandtheils des Metalls beruhend angeſehen werden könne, welchen man mitunter (wie z. B. Geber, Seite 104, Agricola (Seite 105) und Libavius (Seite 106 dieſes Theils) als Feuchtigkeit bezeichnet habe, und daß der zurückbleibende Kalk nichts weiter als der erdige Beſtandtheil, nur ein Educt, des Metalls ſei. Cum enim passim supponatur, drückt ſich Boyle aus, in calcinatione magnam partem corporis dispelli, nec nisi terram, cui Chymici jungunt sal fixum, restitare; cumque ipsi Philosophi Mechanici (horum quippe duo vel tres de calcinatione sunt locuti) sentiant, multum dissipari ignis violentia, partes radicales, dum humiditate sua magis radicali et fixa privantur, in particulas siccas fragilesque converti: cum, inquam, haec placita foveantur circa calcinationem, videtur equidem, non rite ea formata esse, nec obtinere universim, quando quidem applicari minimum nequeunt metallis istis, in quae peracta experimenta nostra fuere. Etenim ex eis apparet ullam quantitatem, dignam notatu, humidarum fugaciumque partium in calcinatione fuisse dissipatam, sed id omnino et manifeste admodum apparet, hac operatione metalla plus acquisivisse ponderis, quam deperdidisse; adeo ut praecipuum metalli pondus remaneret integrum, tantum abest ut esset vel elementaris terra, juxta sensum Peripateticum (die Ariſtoteliſche elementare Erde), vel compositum terrae et salis fixi, ut Chymici passim de calce plumbi sentiunt. Dieſe Gewichtsvermehrung könne nur von dem Zutritt der wägbaren Feuermaterie herrühren, meint nun Boyle; unde potest hoc absolutae gravitatis incrementum, in metallis merae flammae expositis a nobis observatum, deduci, nisi ex partibus quibusdam ponderabilibus flammae? Und auf ebenderſelben Urſache, meint er in ſeiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675), beruhe die Bildung des Queckſilberoxyds, des Mercurii praecipitati per se; auch in dieſe Zuſammenſetzung gehen nach ihm Theilchen aus dem Feuer, die er hier mit ſalzartigen vergleicht, ein: I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this praecipitate may not be made per se, but

Digitized by Google

that some penetrating igneous particles, especially salines, may have associated themselves with the mercurial corpuscles.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Zu gleicher Zeit mit Boyle gab N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) eine ganz übereinstimmende Erklärung für die Gewichtszunahme der Metalle, zunächst des Bleies, bei der Verkalkung. Er sagt: Il arrive un effet dans la calcination du plomb et dans celles de plusieurs autres matières, lequel merite bien, qu'on y fasse quelque reflexion; c'est que quoyque par l'action du feu il se dissipe des parties sulphureuses ou volatiles du plomb, qui le doivent faire diminuer en pesanteur; néanmoins après une longue calcination on trouve qu'au lieu de peser moins qu'il ne faisoit, il pese d'avantage. — Quelques-uns, tachant d'expliquer ce phénomène, disent que tandis que la violence de la flamme ouvre et divise les parties de la chaux du plomb, l'acide des bois ou des autres matières qui brûlent, s'insinue dans les pores de cette chaux; mais cette raison n'aura pas de lieu quand on considerera, que cette augmentation se fait aussi-bien lors qu'on calcine le plomb avec le charbon seul, qu'avec le bois; car le charbon ne contient qu'un sel fixe, qui demeure dans les cendres, et qui ne monte point. — Il vaut donc mieux rapporter cet effet à ce que les pores du plomb sont disposez, en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinuez, ils demeurent liez et aglutine dans les parties pliantes et embarrassantes du métal sans en pouvoir sortir; et ils en augmentent le poids. — Si l'on revivifie (reducirt) cette chaux de plomb par la fusion, les parties se rapprochent et expriment les petits corps ignées qui étaient interceptez; le plomb alors demeure moins pesant, qu'il n'estoit avant qu'on l'eust reduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulphureuses. — Dieſelbe Anſicht entwickelte Lemery noch ausführlicher in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1709; er gab hier an, daß Blei, Zinn, Spießglanz und Queckſilber dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeigen, und ſuchte nochmals zu beweiſen, daß die Urſache nicht in der Durchdringung des Kalkes durch eine Säure aus der Flamme liegen könne, denn auch in ſolchen Gefäßen nehme das Metall bei der Verkalkung an Gewicht zu, welche für die ſtärkſten Säuren undurchdringlich ſeien. Nur die Feuermaterie ſei ſo fein, daß ſie hier hindurchgehen könne, um ſich mit dem Kalke zu vereinigen; zudem trete auch bei der Verkalkung durch Concentration der Sonnenſtrahlen

N. Lemery.

Digitized by Google

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

eine ſolche Gewichtszunahme ein, wo doch an eine Säure gar nicht zu denken ſei.

Becher's, Lemery's und Boyle's Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den meiſten Chemikern angenommen; Kunkel ſagt von ihr in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis« (1677), ſie ſei die allgemein anerkannte, ohne indeß ſelbſt daran zu glauben (vergl. weiter unten die abweichenden Erklärungen). Eben ſo äußert ſich Homberg in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1700: Nous avons des exemples incontestables, où la matière du feu s'introduit dans certains corps, y reste long-temps et augmente la pesanteur de ces corps, comme nous voyons dans le regule d'antimoine calciné au miroir ardent; on ne peut pas dire que l'augmentation du poids du regule vienne des sels volatils ou de l'huile du charbon qui se serait introduit dans les interstices du regule, parceque le feu des charbons ne l'a pas touché. On est donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, qui restent dans le corps du regule, et qui le rendent plus pesant, qu'il n'était avant la calcination.

Homberg.

Beſtreitung, daß das Feuer wägbar ſei.

Allen dieſen Erklärungen liegt die Anſicht zu Grunde, das Feuer ſei ein eigenthümlicher, mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Subſtanz. Dieſe Anſicht war in dem 16ten Jahrhundert die von vielen Chemikern angenommene; ſie leitet ſich ab von der Lehre der früheren Philoſophen über die vier Elemente, wo auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher ponderablen Stoffen, wie Waſſer und Erde, vergleichbar ſei. Die Anhänger dieſer Lehre hatten nur früher behauptet, das Feuer ſei abſolut leicht, habe die der Schwere entgegengeſetzte Eigenſchaft, ein Beſtreben, ſich von unſerm Weltkörper weg zu entfernen. Zu dieſer Meinung kehrten die Chemiker des 18ten Jahrhunderts zurück; die des 17ten hingegen legten dem Feuer Schwere in demſelben Sinne, wie der Erde, den Metallen ꝛc., bei; ſie betrachteten es als einen gegen unſern Weltkörper gravitirenden Stoff. Ausgezeichnete Autoritäten leugneten indeß damals ſchon, daß das Feuer überhaupt etwas Subſtanzielles ſei, und betrachteten es nur als eine Qualität. Van Helmont bereits hatte ſich um 1640 dagegen ausgeſprochen, daß das Feuer ein körperliches Element ſei (vergl. Theil II, Seite 273); er bereits erklärte, Brennen ſei nicht die Ausſcheidung einer

Van Helmont.

Digitized by Google

beſondern Feuermaterie, ſondern nur der glühende Zuſtand eines dampfförmigen Körpers, und der Dampf ſei eine Art Gas (Flamma est fumus accensus, fumus est corpus Gas). Dieſelben Anſichten, wie van Helmont, entwickelte Newton in ſeinen Opticks (1701); auch nach ihm iſt das Feuer nur eine Qualität, keine Subſtanz. Is not Fire a body heated so hot, as to emit light copiously? fragt Newton. For what else is a red-hot Iron that Fire? and what else is a burning Coal, than red-hot Wood? Und weiter: Is not Flame a Vapour, fume or exhalation, heated red-hot, that is so hot as to flame? For bodies do not flame, without emitting a copious fume and this fume burns in the flame. — Some bodies heated by motion or fermentation, if the heat grow intense fume copiously, and if the heat be great enough, the fumes will shine, and become flame. Metals in fusion do not flame for want of a copious fume, except spelter (Zink), which fumes copiously and thereby flames. All flaming bodies as Oil, Tallow, Wax, Wood, fossil Coals, Pitch, Sulphur, by flaming waste and vanish into burning smoak; which smoak, if the flame be put out, is very thick and visible, and sometimes smells strongly, but in flame loses its smell by burning, and according to the nature of the smoak the flame is of several colours. — Smoak passing through flame cannot grow red-hot, and red-hot smoak can have no other appearance, than that of flame.

Beſtreitung, daß das Feuer wägbar ſei.

Newton.

Durch dieſe Ausſprüche wurde der Glaube an eine Ponderabilität der Flamme, an eine ſubſtanzielle Feuermaterie erſchüttert; wir ſehen deshalb mehrere Chemiker um 1700 von den Erklärungen, welche in dieſem Glauben gegeben worden waren, abgehen. Aber damit wurde ihnen auch faſt jede Möglichkeit, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach damaligen Begriffen genügend zu erklären, genommen. Die Chemiker um 1700 und in den nächſtfolgenden Jahren, bis 1770 etwa, welche die Ponderabilität der Feuermaterie nicht anerkennen, laſſen ſich deßhalb gar nicht auf eine theoretiſche Deutung jener Gewichtszunahme ein und betrachten ſie als ganz unweſentlich, oder ſie geben dafür Erklärungen der ſchlechteſten und ungenügendſten Art.

Schon Kunkel ſprach ſich gegen die Annahme einer wägbaren Feuermaterie aus, deren Zutritt zu den Metallen die Gewichtszunahme bei der Verkalkung derſelben verurſache. In ſeinen chymiſchen Anmerkungen von

Kunkel's Anſicht.

Digitized by Google

Kunkel's Ansicht über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

denen Principiis chymicis (1677) berührt er auch die Frage, weßhalb diese Erscheinung eintrete. »Wie kommt es,« fragt er, »wenn ich einen Regulum Antimonii calcinire, so lange bis er nicht mehr raucht, daß er nach der Calcination immer schwerer wird, öfters auf ein Pfund wohl sechs scrupel, ja wohl eine Unz? Da doch so viel weggeraucht, welches man klärlich siehet, daß wenn alles dieses, was wegraucht, könnte gefangen werden, man mehr als drei Unzen an Gewicht herausbringen würde?« Er beschreibt nun die Anstellung des Versuches und fährt fort: »Da fragt sich's nun: wo kommt das Gewicht her? Hierauf wird insgemein geantwortet: Die particulae igneae haben sich darein insinuirt.« Ebenso wolle man durch die Calcination des Antimons im Focus eines Brennspiegels beweisen, die Sonne strahle ponderable Materie aus. Er aber erklärt die Sache anders. Poröse Körper seien immer leicht, dichte Körper aber würden von der Luft gedrückt, welche den durch sie eingenommenen Raum zu erfüllen strebe, und daher komme die Schwere dieser dichten Körper. Mit welcher Kraft die Luft strebe, den Raum, den ein solcher Körper einnehme, zu erfüllen, das heiße, wie die Luft einen solchen Körper schwer mache, könne man sehen, wenn man ein Stück Gold oder Silber in der Luft und im Wasser wiege, wo dasselbe leichter erscheine, wenn es der Einwirkung der Luft entzogen sei. Die ponderable Feuermaterie könne nicht die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung sein, sonst müßten Capellen, welche man leer dem Feuer aussetze, gerade so an Gewicht zunehmen, wie solche, auf welchen man Blei abtreibe. Das sei aber nicht der Fall, und daraus sehe man, daß die Gewichtszunahme davon herrühre, daß das Blei die Poren der Capelle, welche bisher voll Luft gewesen seien, ausfülle, und die Capelle somit dichter, d. h. schwerer mache. — Diese Verwechselung der Begriffe zwischen dichteren oder specifisch schwereren und absolut schwereren Körpern, welcher wir schon bei Scaliger (Seite 120) begegneten, kommt auch später noch öfters vor (vergl. unten Juncker's Ansicht).

Stahl's Ansicht.

Stahl sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus; die Gewichtsverhältnisse ganz vernachlässigend, legt er dem Umstande keine Wichtigkeit bei, daß die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, doch schwerer werden, ebensowenig wie der vermeintlichen Beobachtung, daß man bei der Reduction eines Metallkalkes nie die Quantität Metall wiedererhalte, welche zur Verfertigung des erstern angewandt worden war, sondern immer weniger. Bei der Verkalkung des Bleies, lehrt er, geht das

Digitized by Google

Phlogiſton weg, quamvis lithargirium, minium, cineres plumbi, sub ipsa sui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta quantitas plumbi exhibuerat, wie er ſich in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ausdrückt. Bei der Reduction tritt das Phlogiſton wieder an den Bleikalk; nihilosecius in reductione perit non solum illa portio quasi supernumeraria (um welche das Gewicht bei der Verkalkung zugenommen hatte), sed interit notabile pondus de tota, quoque prima assumta quantitate. Wahrſcheinlich trug Stahl Bedenken, Becher's, Boyle's und Lemery's Erklärung durch Annahme einer Fixirung wägbarer Feuermaterie beizutreten, weil er einſah, daß dieſer Zutritt von Feuer mit ſeiner Hypotheſe von Ausſcheidung des Phlogiſtons in Geſtalt von Feuer ſich nicht vereinigen läßt. Bei ſeinen Schülern ſehen wir bald dieſe Erklärung offen beſtritten. Stahl's Anſicht.

Noch andere Chemiker jener Zeit wichen von Becher's, Boyle's und Lemery's Anſicht über die Urſache der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung ab, und näherten ſich dafür der ſchon von Tachenius gegebenen, von den Späteren aber wieder verworfenen, Erklärung. So z. B. enthalten die Acta et tentamina chymica, in laboratorio Holmiensi peracta von Urban Hiärne (1712) Beobachtungen, welche das Statthaben jener Erſcheinung vollkommen beſtätigen; dieſe ſelbſt erklärt Hiärne, wie Tachenius es gethan hatte, durch die Annahme, aus den Kohlen oder dem Holze trete ein acidum pingue et sulphureum an die Kalke und vermehre ihr Gewicht; doch geſtand er zu, daß ſich die Gewichtszunahme von Kalken, welche durch Brenngläſer bereitet ſeien, ſo nicht erklären laſſe. — Hiärne's Anſichten.

Ebenſo leitete Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Gewichtszunahme, welche das Blei zeigt, wenn es zu Mennige gebrannt wird, von dem Zutritt eines Stoffes ab, den er, wie früher Duclos (Seite 120), unbeſtimmt als Schwefel bezeichnete. — Am nachdrücklichſten aber erklärte ſich Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) dagegen, dieſe Erſcheinung als auf einer Abſorption ponderabler Feuermaterie beruhend zu betrachten; er bewies die Unrichtigkeit dieſer Anſicht dadurch, daß er große Maſſen von Metall kalt und glühend wog und keine Veränderung ihres Gewichts dabei wahrnehmen konnte; er ſchloß hieraus, die Feuermaterie, die in dem glühenden Metall ſich doch in großer Menge angehäuft befinde, ſei gewichtslos. Was die Verſuche angeht, wo bei der Verkalkung eine Gewichtszunahme beobachtet wurde, ſo meint Boerhave, dies könne Hales' Anſichten. Boerhave's Anſichten.

Digitized by Google

Boerhave's Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

wohl davon kommen, daß aus dem eisernen Löffel oder dem irdenen Gefäße, worin das Metall calcinirt worden, ponderable Theilchen dem Kalke zugetreten seien. Was aber hier eigentlich dem Metalle oder dem Metallkalke seiner Ansicht nach beigemischt werde, sagt er nicht, ebensowenig als wo er später davon spricht, das Feuer wirke nicht nur zerlegend, sondern bewirke auch manchmal Verbindungen: Ignis non est sincerum dissolvens, quod modo educat de rebus illud, quod in iis antea praeexisterat; plurima enim admiscet illo ipso tempore, quo separat alia; quid enim apparet evidentius, quam haec rei conditio? dum antimonium, ope ignis coelestis ustulatum, ingentem quidem inde fumorum copiam expellit, interea tamen simul tam magna copia admiscet, affigitque, huic calci alia corpuscula, ut moles tantum queat increscere. Si plumbum eodem artificio in minium mutatur, et hic quoque noxius vapor copia incredibili assurgit, calcem tamen factam majori pondere auget notabiliter. Hier ist also ausgesprochen, daß sich dem Kalke etwas in dem Feuer zumischt, aber nicht, was. Anderswo äußert er sich indeß, daß bei der Verkalkung manchmal wohl salzige Theilchen aus der Luft an das Metall treten können (vergleiche unten bei den Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Verkalkung).

Wie Stahl Bedenken getragen hatte, sich für Boyle's Annahme einer wägbaren Feuermaterie zu erklären, so finden wir auch bei des Erstern Schülern diese Annahme bestritten, nur mit dem Unterschiede, daß Stahl die Gewichtszunahme bei der Verkalkung gar nicht zu erklären versucht, während seine Schüler die gröbsten Unrichtigkeiten zu Tage bringen, um eine Erklärung ohne Zuziehung jener Annahme zu erkünsteln. Weitläufig handelt z. B. diesen Gegenstand Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730) ab, und giebt die Erklärung der räthselhaften Erscheinung in der Weise, daß er, wie schon einige Chemiker vor ihm (Scaliger z. B., vergl. Seite 120, und Kunckel, Seite 126), das absolute Gewicht mit dem specifischen verwechselt. Die Schwere der Feuermaterie leugnet Juncker auf die Versuche mit kaltem und glühendem Eisen hin, weil sich hier bei Anhäufung der Feuermaterie keine Gewichtszunahme zeige; daß eine solche bei der Verkalkung sich zeige, schreibt er auf Rechnung einer Condensation der erdigen Theile des Kalkes, welche durch die Einwirkung des Feuers vor sich gehe. Denn um so viel das Metall bei der Calcination an Gewicht zunehme, um so viel nehme es dabei an Volum ab. Wenn man regulini-

Juncker's Ansichten.

ſches Antimon pulvere und ein beſtimmtes Volum davon abmeſſe und dann calcinire, ſo zeige der Kalk nachher ein kleineres Volum und ſei deßhalb ſchwerer; bei der Reduction nehme das Volum wieder zu und die Gewichtszunahme verſchwinde wieder; dieſe letztere beruhe alſo nur auf einer Verminderung des erfüllten Raumes, ebenſo wie Ziegel nach dem Brennen größeres Gewicht und kleinere Dimenſionen haben, als vor dem Brennen, und bekannt ſei es auch, daß voluminöſe Subſtanzen, wie Wolle und Flaumfedern, um ſo mehr wiegen, auf einen je kleineren Raum ſie zuſammengepreßt ſeien. Jundert's Anſichten.

Ueber die Aufſtellung ſo grundfalſcher Anſichten muß man ſich um ſo mehr wundern, da Boyle ſchon ſiebzig Jahre früher, wie wir gleich berichten werden, auf das Deutlichſte gezeigt hatte, daß bei der Verkalkung die abſolute Schwere zwar zu-, die ſpecifiſche aber abnimmt. Aus allen widerſprechenden Meinungen, die wir in dem Vorhergehenden zuſammengeſtellt haben, und welche wir ſpäter, zur Zeit des Kampfes der phlogiſtiſchen Theorie mit einer ihr entgegengeſetzten Anſicht, ſich noch vermehren ſehen, ergiebt ſich deutlich, welche Schwierigkeit die Erklärung der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung für die Chemiker des 17ten und 18ten Jahrhunderts in ſich ſchloß. Um die Mitte des 18ten Jahrhunderts erklärte man ſich dieſe Erſcheinung entweder nach einer der hier aufgezählten falſchen Anſichten, wie denn der Pater Beraud in ſeiner von der Akademie zu Bordeaux mit einem Preiſe gekrönten Dissertation sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières acquierent dans la calcination (1748) meinte, dieſe Gewichtszunahme komme von dem Zutreten gewiſſer fremdartiger Theilchen, welche der Luft (ohne einen weſentlichen Beſtandtheil derſelben auszumachen) beigemengt ſeien; oder man erklärte ſie mit der Annahme eines negativen Gewichts des Phlogiſtons, worüber wir unten weitläufiger handeln werden. So weit kam es damit, daß Tillet, als er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1763 die Gewichtsvermehrung des Bleies bei der Verwandlung in Glätte nochmals conſtatirt hatte, eine Erklärung dafür nur zu verſuchen außer Stande war, und ſich mit der Bemerkung begnügte, die Thatſache ſei ein sujet d'une recherche curieuse, s'il est possible de saisir un point de Physique aussi délicat. In dem allgemeinen Bericht über die Arbeiten der Akademie, welcher den Memoiren vorangeht, wird aber die Schwierigkeit der Erklärung noch ausdrücklicher hervorgehoben; nachdem daran erinnert worden iſt, die Gewichts- Tillet's Anſichten.

Digitized by Google

zunahme könne nicht von den Gefäßen u. ſ. w. herrühren, heißt es dann: L'augmentation de poids tombe donc uniquement sur la litharge; et c'est un vrai paradoxe chymique, que l'experience met cependant hors de doute. Mais s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante; il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps, qu'on peut attendre la solution de cette difficulté.

Ueber den Luftzutritt bei der Verbrennung und Verkalkung.

Und doch lagen ſeit längerer Zeit zahlreiche Beobachtungen vor, welche auf die richtige Erklärung dieſer Erſcheinung, welche auf eine richtigere Theorie der Verkalkung und der Verbrennung überhaupt nothwendig hätten hinführen müſſen, wenn nicht die meiſten und bedeutendſten Chemiker bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts von der ſeit lange herrſchenden Anſicht befangen geweſen wären, die Verbrennung ſei eine Zerſtörung, ein Körper verbrenne indem er ſich auf eine gewiſſe Art zerlege, in der Verbrennung und der ihr analogen Verkalkung habe eine Analyſe ſtatt. Für unmöglich galt damals, daß die Verbrennung ein ſynthetiſcher Proceß ſein könne, daß in ihr aus dem verbrennlichen Körper ſich nichts ausſcheide, ſondern daß mit ihm im Gegentheil ſich etwas verbinde; daß die Verbrennung gerade in der Bildung einer Verbindung beſtehe. Dieſes Vorurtheil der Chemiker, erzeugt durch die Anſicht früherer Philoſophen, daß Verbrennung eine Ausſcheidung der elementaren Feuermaterie ſei, ließ alle Beobachtungen unbeachtet bleiben oder falſch deuten, welche darauf hinwieſen, in der Verbrennung gehe eine Verbindung vor ſich, und zwar eine Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem ihrer Beſtandtheile; obgleich viele Thatſachen über die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung ſeit langer Zeit conſtatirt waren.

Die Abhängigkeit des Brennens von der Luft, die Verſtärkung des Feuers durch Zuführung von Luft, iſt ſeit den älteſten Zeiten bekannt.

Frühere Anſichten.

Von den früheren Meinungen, welche man ſich über die Wirkung der Luft bei der Verbrennung und der Verkalkung bildete, wollen wir hier nur einige anführen, die in Bezug auf eigentliche chemiſche Thatſachen geäußert wurden. Geber ſchreibt vor, die Verkalkung des Queckſilbers in einem offenen Gefäße vorzunehmen, damit die Feuchtigkeit des Metalls entweichen könne (Seite 104), und ebenſo glaubt Albertus Magnus, der Zuſatz von Glas zu einem Metalle verhindere die Verkalkung, indem

Digitized by Google

es das Entweichen eines Dunstes aus dem Metalle abhalte (Seite 104 f.). Hier ist also schon die Ansicht ausgesprochen, daß sich die Luft bei der Verbrennung und Verkalkung passiv verhalte, daß sie nur zur Aufnahme eines Stoffes diene, welcher aus dem verbrennlichen Körper bei der Verbrennung entweiche. Frühere Ansichten.

Diese Ansicht erhielt sich lange, bis in das 18. Jahrhundert, obgleich schon in dem 17. verschiedene richtigere Erklärungen und ausgezeichnete Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung veröffentlicht wurden. Rey, Hooke und Mayow gaben die ersteren, Boyle zog aus geschickter angestellten Versuchen weniger richtige Folgerungen.

Rey's Ansichten über die Verkalkung

Rey*) wurde zur Untersuchung dieses Gegenstandes durch eine Anfrage eines gewissen Brun, Apothekers zu Bergerac, veranlaßt. Dieser theilte dem Erstern mit, er habe bei einer sechsstündigen Calcination von 2 Pfund 12 Loth des feinsten englischen Zinns eine Gewichtszunahme von 14 Loth gefunden, bei der gleichen Behandlung von 6 Pfund Blei aber habe dieses um 12 Loth an Gewicht abgenommen; welche Erscheinungen den ihm bekannten Gelehrten unerklärlich seien. Rey beantwortete diese Anfrage in seinen Essays sur la recherche de la cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine (1630). Dieses Buch ist in 28 Abschnitte getheilt, von welchen die ersten 15 Theoreme behandeln, deren Feststellung nöthig ist, um das vorgelegte Problem zu lösen; dieses letztere geschieht in dem 16., welcher Folgerungen aus den 15 vorhergehenden enthält; in den 12 letzten widerlegt Rey die seiner Ansicht entgegengesetzten Meinungen. In dem 1. Abschnitt zeigt er, daß alles Materielle unter dem Himmel Schwere habe; in dem 2., daß es in der Natur überhaupt nichts absolut Leichtes gebe; in dem 3., daß somit eine natürliche Bewegung von der Erde weg nicht zu denken sei. In dem 5. Abschnitt spricht er davon, daß auch Luft und Feuer schwer seien (vergl. den

*) Jean Rey war gegen das Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues (Departement der Dordogne) geboren. Er war Arzt, beschäftigte sich aber auch vorzüglich viel mit physikalischen und chemischen Studien, denen er nur in den letzten Jahren seines Lebens durch häusliche Unfälle und die Verfolgung eines Criminalprocesses entzogen wurde. Er starb 1645; von seinen Essays, welche im Ganzen nur wenig bekannt wurden, veranstaltete 1777 Gobet einen neuen Abdruck.

Digitized by Google

Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Abschnitt über Gase in diesem Theil); in dem 6., daß die Schwere so fest mit allen Körpern vereinigt sei, daß diese auch noch ihr ursprüngliches Gewicht behalten, wenn sie mit einander in Verbindung treten. Der 7. Abschnitt handelt von der Verwandlung des Wassers in Luft (Dampf); der 8. lehrt, daß kein Körper absolut schwer ist, sondern immer nur in Bezug auf einen andern, zu welchem er hingezogen wird. Im 9. Abschnitt bespricht er, daß die Luft schwerer werden kann durch Zutritt einer Materie, welche schwerer ist, als sie selbst; im 10. und 11., daß dies auch geschehen kann durch Compression oder durch Abscheidung der minder schweren Theile der Luft; der 12., 13. und 14. Abschnitt handeln von der Wirkung des Feuers auf die Körper und namentlich auf das Wasser und die Luft; in dem 15. zeigt Rey, wie die Luft an Gewicht abnehmen kann. In dem 16. Abschnitt beantwortet er dann die Frage, warum Blei und Zinn beim Verkalken an Gewicht zunehmen: A cette demande doncques, appuyé sur les fondements jà posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhesif par la vehemente et longuement continue chaleur du fourneau, lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menus parties. Rey leitet also die Gewichtszunahme von dem Zutritte der Luft an den Metallkalk ab, nicht an das Metall selbst; er erkennt nicht, daß der Metallkalk nichts Anderes als eine Verbindung von Metall mit Luft ist. Seinem eigenen Gleichniß zufolge, macht die Luft den Kalk schwerer, wie Sand an Gewicht zunimmt, wenn sich Wasser daran hängt. Wie er in dem 17. Abschnitt seines Buches zeigt, kann nicht das Lebloswerden oder Sterben der Metalle, was Cardan (Seite 119) geglaubt hatte, die Ursache der Gewichtszunahme sein; auch nicht die Ausscheidung der Lufttheilchen, was Scaliger (Seite 120), und nicht eine Art Ruß, was Cäsalpinus angenommen hatte, wie er im 18. und 19. Abschnitt darthut. Im 20. bis 24. Abschnitt legt er dar, daß die Gewichtszunahme nicht von dem Gefäße, nicht von Kohlendämpfen, nicht von einem flüchtigen Salze der Kohlen, nicht von einem flüchtigen mercurialischen Salze, nicht von der Absorption von Feuchtigkeit herrühren könne; alle diese Meinungen, zeigt er im 25. Abschnitt, werden durch den einfachen Versuch, daß Antimon, mit einem Brennglase calcinirt, gleichfalls Gewichtsvermehrung zeigt, widerlegt. Weßhalb das Zinn bei der Verkalkung nicht in's Unendliche an Gewicht

Digitized by Google

zunehme, bespricht er im 26. Abschnitt, und erklärt dies dadurch, daß der Kalk einer Sättigung mit Luft fähig sei. L'air espaissi s'attache à la chaux, et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir; vous perdriez vostre peine. Nachdem er nun noch im 27. Abschnitt erörtert hat, warum andere (nicht metallische) Kalke und Asche nicht an Gewicht zunehmen, fragt er sich im 28., in Bezug auf Brun's Beobachtung (Seite 131), ob das Blei gleichfalls diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeige. Er bejaht diese Frage, auf vielfache Erfahrungen gestützt, und vermuthet, in Brun's Versuche mit entgegengesetztem Erfolge möge das angewandte Blei unrein gewesen sein. Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Ich habe über dieses Werk von Rey hier vollständigere Angaben mitgetheilt, weil es ein Muster ausgezeichneter Untersuchung aus der damaligen Zeit ist, und die erste Annäherung zur bessern Erklärung einer Erscheinung, deren richtiges Verständniß später auf das ganze System der Chemie reformirend einwirkte.

Rey hatte den Einfluß der Luft ausschließlich auf die Verkalkung in Erwägung gezogen; bald nach ihm gab Hooke*) eine Erklärung für die Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung überhaupt. In seiner Micrographia (1665) theilte er die Grundzüge einer Verbrennungstheorie mit, welche indeß so allgemein gehalten ist, daß man daraus weder die Richtigkeit seiner Kenntnisse, was die wichtigsten Einzelnheiten angeht, noch die Versuche, auf welche hin er sich seine Ansichten gebildet haben mag, mit Sicherheit beurtheilen kann. Nach Hooke befindet sich in der Luft eine gewisse Substanz, welche mit der im Salpeter fixirten ähnlich, wo nicht identisch, ist. Diese Substanz hat die Eigenschaft, alle verbrennlichen Körper aufzulösen, aber nur, wenn ihre Temperatur hinlänglich erhöht ist. Diese Auflösung geht alsdann mit solcher Geschwindigkeit vor sich, daß Feuer entsteht, welches seiner Meinung nach eine bloße Bewegungserscheinung ist. Das Product der Auflösung kann luftförmig oder Hooke's Ansichten.

*) Robert Hooke war 1635 auf der Insel Wight geboren. Er bezog 1653 die Universität Orford, und wurde hier mit Boyle bekannt, welchem er bei seinen chemischen Untersuchungen behülflich war. 1662 wurde er Mitglied der Royal Society, und 1667 Secretär dieser Gesellschaft. Er starb 1702.

Digitized by Google

Hooke's Anſichten. flüſſig oder feſt ſein. In dem Salpeter iſt jenes Löſungsmittel ſtark fixirt, ſo daß in einem gewiſſen Raume dieſes Körpers ungleich mehr davon enthalten iſt, als in einem gleichen Raume Luft. Die Verbrennung hört in einem geſchloſſenen Raume bald auf, ſobald nämlich die hierin enthaltene Menge von Löſungsmittel mit verbrennlichem Stoffe geſättigt iſt; die Verbrennung aber dauert fort und kann lebhafter gemacht werden bei freiem Zutritt oder vermehrter Zuführung von Luft, d. h. von neuem Löſungsmittel. Hooke verſprach, dieſe Theorie bald weitläufiger zu entwickeln, was indeß nicht geſchehen iſt. Seine Andeutungen ſcheinen weniger eine richtige Vorſtellung davon, wie die Luft bei der Verbrennung wirkt, einzuſchließen, als einer ſpäteren, namentlich in Stahl's Schule eifrig vertretenen, Anſicht vorzugreifen, nach welcher die Luft bei der Verbrennung ſich nur paſſiv verhält, nur zur Aufnahme (nach Hooke zur Auflöſung) des Brennbaren dient.

Mayow's Anſichten. Hooke's Anſichten finden ſich erweitert bei Mayow*) wieder. Dieſer bezeichnet in ſeinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669) das Auflöſungsmittel, welches Hooke in der Luft und in dem Salpeter annahm und als das die Verbrennung weſentlich Bedingende anſah, als spiritus nitro-aëreus, an das zweifache Vorkommen deſſelben, in der Luft und in dem Salpeter, erinnernd (vergl. die Anſichten über die Atmoſphäre in dieſem Theile). Er nahm an, jede Verbrennung ſei durch den Zutritt dieſes spiritus bedingt; das Erlöſchen der Flamme im geſchloſſenen Raum finde nicht deßhalb ſtatt, weil die vorhandene Luft mit Dämpfen aus dem brennenden Körper überſättigt werde, ſondern es trete ein, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aëreus abſorbirt ſei. Daß ein Körper brenne, dazu gehöre nicht nur, daß er brennbare Theile (Mayow bezeichnete dieſe noch als particulas sulphureas) enthalte, ſondern auch, daß dieſe bei ihrem Austreten den ſpiri-

*) John Mayow war 1645 in der Grafſchaft Cornwall geboren. Er ſtudirte anfänglich die Rechte, ſpäter die Arzneiwiſſenſchaft zu Oxford, und ließ ſich als praktiſcher Arzt in Bath nieder, wo er 1679 ſtarb. Von ihm erſchienen 1668 Tractatus duo, de respiratione prior, alter de rhachitide, und 1669 Tractatus quinque medico-physici, 1) de sale nitro et spiritu nitri aëreo, 2) de respiratione, 3) de respiratione fetus in utero et ovo, 4) de motu musculari et spiritibus animalibus, 5) de rhachitide. Geſammelt wurden ſeine Schriften 1681 als opera omnia medico-physica. (Eine deutſche Ueberſetzung durch J. Köllner erſchien 1799.)

Digitized by Google

tus nitro-aëreus vorfinden: ad materiae cujusque sulphureae accen- Mayow's Ansichten.
sionem requiritur, ut particulae igneo-aëreae ab aëre aut a nitro, ei prius admixto, suppeditentur. Die Feuererscheinung beruht darauf, daß die particulae nitro-aëreae bei dem Verbrennen, wo sie gebunden werden, in eine heftige Bewegung gerathen: ut particulae nitro-aëreae formam ignis induant, necessarium esse videtur, ut istae cum sale fixo, aut re aliqua alia strictius combinentur; quo eaedem violenter et cum impetu elastico a conjuge sua abruptae, in motum velocissimum concitentur. Die Verbrennung beruht in der Wechselwirkung der schwefligen Partikeln des verbrennlichen Körpers auf die salpetrigen Partikeln der Luft (doch scheinen ihm in dem Feuer, welches durch einen Brennspiegel erzeugt werden kann, die schwefligen Theilchen zu fehlen): Ignis nihil aliud est, quam particularum nitro-aërearum, sulphurearumque, mutuo se commoventium, fermentatio maxime impetuosa. Auch die Verkalkung betrachtet Mayow als eine Wirkung des spiritus nitro-aëreus, und hier spricht er ganz bestimmt aus, daß der Verkalkungsproceß in einer Verbindung dieses spiritus mit dem Metalle beruhe; auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung schreibt er dieser Verbindung zu (richtiger als Rey, welcher sie auf Rechnung einer Absorption der Luft durch den, schon gebildeten, Kalk schrieb): Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur, uti experientia compertum est; quippe vix concipi potest, unde augmentum illud antimonii nisi a particulis nitro-aëreis igneisque ei inter calcinandum infixis procedat.

Eine ganz ähnliche Theorie stellte 1671 Willis auf, zunächst zur Willis' Ansichten.
Erklärung der thierischen Wärme aus dem Athmungsproceß (vergl. den Abschnitt über die Erkenntniß der atmosphärischen Luft in diesem Theile), aber so gedrängt, daß seine Worte hier wohl eine Stelle verdienen. In seiner Exercitatio de sanguinis incalescentia sive accensione sagt er: Ut flamma accendatur maneatque accensa, libero, et indiscontinuo aëris accessu opus est; idque non solum, ut effluvia vaporosa, flammae suffocationem minantia, foras convehantur et perpetim decedant, attamen longe potius, ut pabulum nitrosum, proptèr cujusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditetur: Enimvero omnis ignis sublunaris, ac potissimum flamma, omnino conflatur a particulis sulphureis, e corpore combustibili confertim erum-

Digitized by Google

Willis' Anſichten. pentibus, atque nitrosis, quae ubique in aëre scatent, iis in occursum datis. Hier iſt alſo eine Art gemiſchter Theorie, ähnlich wie ſie ſpäter bei dem Streite zwiſchen der phlogiſtiſchen und der antiphlogiſtiſchen Theorie aufgeſtellt wurde; Willis ſchreibt die Verbrennung theilweiſe auf Rechnung des Austretens eines brennbaren Princips aus dem verbrennlichen Körper, theilweiſe auf Rechnung einer activen Mitwirkung eines Beſtandtheils der Atmoſphäre. Daß darin ſalpetrige Theilchen ſeien, beweißt er wie Mayow.

Boyle's Verſuche. Dieſe richtigeren Erklärungen machten damals keinen Eindruck auf die Chemiker, zum Theil deßwegen, weil aus Verſuchen, die mit jenen Erklärungsweiſen im engſten Zuſammenhange ſtanden, die bedeutendſten Autoritäten ganz andere Folgerungen zogen. So hatte namentlich Boyle Beobachtungen angeſtellt, welche den Einfluß der Luft auf die Verbrennung und Verkalkung klar darlegten, allein ſeine vorgefaßte Anſicht über ponderable Feuermaterie ließ ihn das Wichtigſte ſeiner Reſultate geradezu verkennen. Die Abhandlungen Boyle's, welche hierauf Bezug haben, wurden ſchon oben (Seite 122) angeführt. In ſeinen Verſuchen zeigte ſich, daß Luft während der Verkalkung abſorbirt wird, allein Boyle dachte nicht daran, das Gewicht dieſer verſchwundenen Luft als die Urſache der Gewichtsvermehrung, die bei der Verkalkung eintritt, anzuſehen. Er ſtellte verſchiedene Experimente an, wo er Zinn und Blei über Spirituslampen verkalkte; in einem derſelben füllte er eine Unze Blei in eine Retorte, deren Hals er luftdicht verſchloß, und erhitzte längere Zeit über der Spirituslampe; eventus hic erat, quod, postquam metallum illud in flamma detentum fuerat per bihorium, sigillato retortae apice fracto, aër externus cum strepitu in eam irruit (indicio sane, vas omnino fuisse integrum), nosque insignem quantitatem plumbi invenimus; septem quippe fuerunt scrupula et amplius in calcem subcaesiam versa, quae una cum metalli residuo iterum appensa cum essent, deprehensum a nobis fuit, lucrum granorum sex hac operatione factum fuisse. Allein Boyle ſah in dieſem Einſtrömen von Luft nur den Beweis, daß die Retorte luftdicht verſchloſſen war, daß die Gewichtszunahme alſo nur von dem Zutritte der Feuermaterie verurſacht ſein könne; daſſelbe Experiment, welches er anſtellte, gab hundert Jahre ſpäter die Grundlage einer neuen Theorie der Verkalkung ab, nachdem Lavoiſier hinzugefügt hatte, das Gewicht der Retorte mit dem Blei vor dem

Digitized by Google

Verkalken, nach dem Verkalken vor dem Oeffnen der Retorte und nach demselben zu bestimmen, was Boyle versäumt hatte, und diese Versäumniß allein konnte ihn auf seiner falschen Ansicht bestehen lassen. Boyle erkannte nicht, wie die Luft bei der Verbrennung eigentlich wirkt; obgleich er wohl wußte, daß ohne Zutritt von Luft keine Verbrennung möglich ist, was er besonders in seinen New experiments touching the relation betwixt flame and air (1672) darthat, wo er zeigte, daß in dem luftleeren Raum keine Verbrennung, selbst des Schwefels nicht, stattfindet; obgleich er bemerkt hatte, daß das Blei sich nur da verkalkt, wo es mit der Luft in Berührung ist, von welcher er deßhalb glaubte, sie enthalte einen besondern, von ihm als salinisch bezeichneten Bestandtheil, der zur Verkalkung des Bleies wesentlich mitwirke (vergl. atmosphärische Luft). Uebrigens ist Boyle der Erste, welcher richtig erkannte, daß die Metallkalke (der schweren Metalle) specifischer leichter sind, als die Metalle, aus welchen sie entstehen; eine Wahrheit, welche von mehreren seiner Vorgänger und Nachfolger außer Acht gelassen wurde, indem diese dem verkalkten Metalle ein größeres specifisches Gewicht als dem reguliniſchen zuschrieben, und die Zunahme des specifischen mit der Zunahme des absoluten Gewichts verwechselten (vergl. Seite 120, 126 und 128). In Bezug auf das eben besprochene Experiment über die Verkalkung des Bleies in einer Retorte sagt Boyle: Adjiciam, me septem illa calcis scrupula examinasse, in aëre et aqua ponderando, ac deprehendisse, ut exspectabam, quod, quamquam gravitas metalli absoluta per flammae particulas firmiter ipsi adhaerentes fuerit adaucta, hoc tamen plumbi et exstinctae flammae aggregatum multum gravitatis suae specificae amiserat. Boyle's Versuche.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie deuten den Einfluß, welchen die Luft auf die Verbrennung und Verkalkung ausübt, in einer Weise, die an die Meinungen der frühesten Alchemisten erinnert. Der Ansicht ähnlich, welche sich Geber und Albertus Magnus über den Proceß der Verkalkung und über die Mittel, sie zu verhindern, gebildet hatten (vergl. Seite 104), ist die Vorstellung Becher's über diesen Gegenstand; auch nach ihm verhält sich die Luft bei der Verbrennung passiv, sie nimmt die entweichenden schwefligen Theile des verbrennenden Körpers auf, mit ihrer Ausschließung wird die Bedingung hinweggenommen, unter welcher diese Theile sich ausscheiden können, und so die Verbrennung und Verkalkung verhindert (vergl. Seite 108 f.). — Ebenso weiß Becher's Ansichten.

Digitized by Google

Stahl's Ansichten. Stahl, daß in verschlossenen und von Luft befreiten Gefäßen gar keine Verkalkung stattfinden kann; ferrum, regulus antimonii, cuprum, plumbum, ne stannum quidem, in exacte occluso et pleno vase non comburuntur, sagt er in seinem Specimen Becherianum, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« hebt er hervor, daß selbst der Körper, welchen er nahe als reines Phlogiston betrachtet, der Kienruß, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne. Dies beruht nach ihm darauf, daß der Stoff fehlt, an welchen das Phlogiston treten kann, mit dessen Abscheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkalkung verknüpft ist; aber Stahl hebt ausdrücklich hervor, daß die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht, denn ob die erstere überhaupt eine chemische Verbindung eingehen könne, sei nicht ausgemacht. Nachdem Stahl in dem Specimen Becherianum von den Körpern gesprochen hat, welche brennbare Verbindungen bilden können, meint er: aliter sese habet cum aëre, de quo non ita exquisite constat, an revera, sive mixtiones sive compositiones, ingrediatur. Der Zutritt der Luft bei der Verbrennung sei nothwendig, aber der Antheil, welchen sie daran nehme, sei passiver Art, und könne ebensowohl durch Wasserdampf geleistet werden, mittelst dessen sich gleichfalls die Flamme anfachen lasse: ita ad flammam formandam absolute opus est aëre, aut ad minimum, aëris instar, elastice expanso halitu atque flatu aqueo. Verbrennung mit Feuererscheinung ist nach Stahl nur ein besonderer Zustand des sich ausscheidenden Phlogistons, wenn sich die kleinsten Theilchen desselben in einer raschen Bewegung befinden, die von Stahl als ein motus verticillaris bezeichnet wird. Die Luft wirkt also bei der Verkalkung allgemein, indem sie das entweichende Phlogiston aufnimmt, bei eigentlichen Verbrennungen aber, indem durch sie zugleich den kleinsten Theilchen des Phlogistons der motus verticillaris mitgetheilt wird; das drückt Stahl, nach den Fundamentis chemiae dogmaticae et rationalis, auch so aus: Aër excitat motum aetheris seu flammam, und nur in diesem Sinne heißt die Luft bei ihm auch die Seele des Feuers: Aër ignis est anima; hinc, sine aëre nihil potest accendi vel inflammari.

Boerhave's Ansichten. In ähnlicher Weise erklärte Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Unterhaltung der Verbrennung. Auch nach ihm wirkt hier die Luft nur mechanisch; von allen Seiten sich zudrängend, wirke diese auf den brennbaren Körper so ein, daß alle seine

Digitized by Google

kleinſten Theilchen in heftige Bewegung und ſtarke Reibung kommen müſſen. Boerhave berechnet das Gewicht der Luftſäule, welche auf eine mit verbrennlicher und angezündeter Subſtanz bedeckte Heerdplatte drückt, und ſucht aus dem Flackern des Feuers nachzuweiſen, daß dieſe Luftſäule immer emporgehoben werde und wieder falle, wie ein Hammer auf den Amboß; die hieraus hervorgehende Bewegung und Reibung muß nach ihm ſo lange mit Feuererſcheinung ſtattfinden, bis alles fein Zertheilbare des brennbaren Körpers zerſtört und entfernt iſt. — Den Antheil, welchen die Luft an der Verkalkung der Metalle hat, kennt Boerhave, aber er ſchreibt die Verkalkung der unedlen Metalle an der Luft auf Rechnung gewiſſer ſalziger und ſchwefliger Theile, welche die Metalle angreifen, und an dieſen Theilen ſei die Luft in verſchiedenen Ländern verſchieden reich, einen Ueberfluß daran enthalte ſie auf den Bermudiſchen Inſeln. Salibus et sulphuribus scatet aër. Nonne plumbum, cuprum, ferrum, ab aëris contactu motuque, assidue et cito, vertuntur in flores, calcem, scobem? hinc in ferruginem, aeruginem, cerussam abeunt? — — In America aër adeo efficax est rodendo, ut tegulas aedium, lapidea corpora, metalla fere omnia consumat; ut Britanni de aëre Bormudensi uno ore testantur. Boerhave's Ansichten.

So blieb die richtige Erklärung, in welcher Weiſe die Luft an der Verbrennung und Verkalkung Antheil nimmt, verkannt; in falſchen Anſichten erſchöpfte man ſich, und wenn je einmal ein Chemiker eine richtigere Auslegung des Vorganges andeutete, ſo blieb ſeine Meinung unbeachtet. Wo nicht geradezu falſche Erklärungen über dieſen Gegenſtand gegeben ſind, da beſchränken ſich die Schriftſteller bis zu dem letzten Viertel des 18. Jahrhunderts auf die einfache Angabe der Thatſache, daß Luftzutritt zur Verbrennung nothwendig iſt. Die Wirkung der Lufttheilchen auf die brennbaren Beſtandtheile eines verbrennlichen Körpers iſt es z. B. nach Hales, in ſeinen Vegetable Staticks (1727), was das Feuer hervorbringt, ohne daß indeß das Wie? angegeben wäre: The action and the reaction of the aereal and sulphureous (phlogiſtiſchen) particles is, in many fermenting mixtures, so great, as to excite a burning heat, and in others a sudden flame; and it is, we see, by the like action and reaction of the same principles, in fuel and the ambiant air, that common culinary fires are produced and maintained. Hales' Anſichten.

Es ſtimmten alſo die Chemiker in Bezug auf die Conſtitution der

Digitized by Google

Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung.

Metalle und auf die Verkalkung, was zugleich die Theorie der Verbrennung überhaupt in sich einschloß, seit 800 etwa darin überein, daß die Verkalkung der Metalle auf einer Austreibung gewisser Theile beruhe, welche im Anfang bald als schweflige, bald als feuchte bezeichnet werden, bis Stahl die Verkalkung als die Austreibung des Phlogistons hinstellte, und das reguliniſche Metall als eine Verbindung von Metallkalk und Phlogiſton ansehen ließ. Fast allgemein anerkannt wurde sodann nach Stahl, die Luft wirke nur in der Art, daß sie zur Aufnahme des Phlogistons diene, welches, ohne einen solchen es aufnehmenden Körper vorzufinden, nicht aus der verbrennlichen Substanz austreten könne, und nebenbei bringe die Luft noch die feine Zertheilung des Phlogistons und sein Erscheinen im glühenden Zustande hervor. Unbeachtet blieben die Beobachtungen, welche noch eine andere Wirkung der Luft bei der Verkalkung anzudeuten schienen, wie z. B. die Wahrnehmung, welche Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) mittheilte, daß Blei, welches zu Mennige verkalkt ist, bei starker Hitze eine große Menge Luft entweichen läßt; lediglich nach der Annahme, daß nur soviel Metall sich verkalken kann, als Luft vorhanden ist, um das aus dem Metall in der Hitze entweichende Phlogiſton aufzunehmen, wurden die Versuche von Beccaria (1759) erklärt, daß Zinn und Blei, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, um so mehr Kalk geben, je größer der übrige leere Raum in den Gefäßen noch war. Keinen Anstoß nahm man an der Erscheinung, daß der Metallkalk, der Bestandtheil, schwerer wiegt, als das Metall, die Verbindung, in welche der erstere eingeht. Das Factum der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den Chemikern immer noch bald mit der Annahme eines Zutritts von Feuermaterie, nach Becher, Boyle und Lemery (Seite 121 ff.), oder eines hypothetischen, nicht näher bezeichneten, Stoffs aus der Luft, wie von Boerhave, Hales (Seite 128 und 127), u. A., bald durch Verwechselung des specifischen Gewichts mit dem absoluten, wie von Stahl's Schülern (Seite 128), zu erklären gesucht; nur die von Rey und Mayow angedeutete Erklärung, durch Annahme einer Luftabsorption, fand damals keine Vertreter. Viele Chemiker gegen 1770 bekümmerten sich gar nicht um die Erklärung dieser Erscheinung, welche noch stets nur als eine zufällige, aber jede Verkalkung begleitende, angesehen wurde; alle metallischen Substanzen, meint Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), haben die Eigenschaft, nach der Verkalkung 10 bis 12 Procent schwerer zu wiegen, und ebenso, wie man diese

Mißachtung der Gewichtsverhältniſſe.

Digitized by Google

Gewichtszunahme irrthümlich bei allen Metallen für nicht weſentlich verſchieden hielt, betrachtete man ſie auch als unerheblich für die Theorie der Verkalkung. Die Verbrennung und Verkalkung konnten die Chemiker nach ihrer Theorie erklären, und das genügte ihnen als Chemikern; die Gewichtsverhältniſſe, welche dabei vorkommen, zu unterſuchen, wurde als nicht in ihr Gebiet gehörig betrachtet; den Phyſikern überließ man es, eine Erklärung dafür zu geben, wie ein Körper ein größeres Gewicht zeigen kann, wenn er einen Beſtandtheil verloren hat, wie ein Körper überhaupt wechſelndes Gewicht zeigen kann. Für um ſo unerheblicher galt damals die Beachtung der Gewichtsverhältniſſe und die Unterſuchung, inwiefern ſie mit einer Theorie übereinſtimmen, als das Gewicht überhaupt für etwas Veränderliches gehalten wurde; in Bezug auf Verkalkung und Reduction der Metalle namentlich ſtand lange die Anſicht feſt, wenn man ein gegebenes Gewicht Metall calcinire und wieder reducire, ſo erhalte man in der letzten Operation nie die ganze anfänglich angewandte Quantität Metall wieder. Dies hatten ſchon N. Lemery (Seite 123), Stahl (Seite 127) u. A. behauptet, und Macquer betrachtete es noch 1778 als eine außer allem Zweifel ſtehende Thatſache. Mit dieſer Ueberzeugung von der Veränderlichkeit des Gewichts mußte aber natürlich auch die verbunden ſein, eine genauere Beachtung der Gewichtsverhältniſſe könne nicht zur Entſcheidung über die Theorie der Verbrennung und Verkalkung hinzugezogen werden; die erſteren Erſcheinungen überließen alſo die Chemiker ganz den Phyſikern, welche ihrerſeits nichts damit zu machen wußten, und erſt bei der Bekämpfung der Phlogiſtontheorie durch einen Gelehrten, wie Lavoiſier, der zugleich ein geſchickter Chemiker und ein gründlicher Phyſiker war, ſuchten die Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems für die Gewichtszunahme bei der Verkalkung phyſikaliſche Erklärungen zu geben, welche unglücklich genug ausfielen, wie wir weiter unten ausführlicher ſehen werden.

Mißachtung der Gewichtsverhältniſſe.

Ueberblicken wir die Anſichten der bedeutendſten Vertreter der Phlogiſtontheorie um 1770, ſo finden wir in Bezug auf Verbrennung, Verkalkung und Conſtitution der Metalle folgende Meinungen beſonders beachtet.

Die Phlogiſtontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

Verbrennung und Verkalkung iſt Ausſcheidung des Phlogiſtons aus einem verbrennlichen (phlogiſtonhaltigen) Körper. Das Phlogiſton iſt ein Grundſtoff, der im vollkommen iſolirten Zuſtande nicht darzuſtellen iſt; was man als mehr oder weniger reines Phlogiſton betrachtete, werde ich

Digitized by Google

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

unten zusammenstellen, wo ich über die Bekämpfung der Phlogistontheorie zu berichten habe, während welcher die isolirte Darstellung des Phlogistons besonders gesucht wurde. Große Undeutlichkeit herrschte bei den meisten Chemikern jener Zeit darüber, in welchem Zusammenhange das Phlogiston mit der Feuererscheinung bei seiner Ausscheidung steht, indem einige das Feuer nur als eine Qualität des Phlogistons, andere als eine damit der Substanz nach verwandte Materie betrachteten. Wallerius namentlich hielt das Phlogiston für wahre Feuermaterie; auch Macquer, welcher noch zudem das Licht damit identificirte, aber auch glaubte, das Phlogiston lasse sich auch unrein und dann im nicht glühenden Zustande abscheiden. Den Sinn der Deductionen, welche zu jener Zeit über das Verhältniß zwischen Feuer und Phlogiston gemacht wurden, im Auszug wieder zu geben, gelingt mir nicht; lauter unbestimmte und schwankende Ansichten lassen sich nicht in kurzen Sätzen ausdrücken; auf einige bestimmtere Aussprüche werde ich gleich nachher zurückkommen, die erst mit Berücksichtigung von Thatsachen gegeben wurden, welche von der eigentlichen Phlogistontheorie nie anerkannt wurden.

Daß der Gehalt an Phlogiston in einem verbrennlichen Körper mit der Farbe desselben in bedingendem Zusammenhange stehe, wird von Vielen noch angenommen; wir sahen oben, daß schon Albertus Magnus (Seite 99) und Basilius Valentinus (Seite 100) die Farbe eines Metalls von seinem Gehalt an schwefligen (verbrennlichen) Theilen abhängig sein ließen.

Einige waren auch noch der Ansicht, in den Metallen sei außerdem ein mercurialischer Grundstoff enthalten (vergl. Seite 100 ff.), ohne daß jedoch dieser Bestandtheil zu jener Zeit noch besonders berücksichtigt wird.

Die Abscheidung des Phlogistons bei der Verbrennung läßt durch den Rückstand erkennen, mit welchen Substanzen dasselbe in dem verbrennlichen Körper enthalten gewesen war. Daß es in den Metallen sich mit Kalken in Verbindung befindet, wird auf diese Art erkannt.

Ansichten über die Metallkalke.

Ueber die Natur der Metallkalke hatten die Anhänger der Phlogistontheorie um 1770 bis 1780 sehr abweichende Ansichten.

Alle stimmten überein, daß diese Metallkalke, die erdigen Bestandtheile der Metalle, verschieden sind, aber Einige glaubten, dies beruhe nur darauf, daß man die Calcination nicht vollkommen ausführen könne, daß immer noch etwas Phlogiston dem erdigen Bestandtheil anhänge. In dem ver-

Digitized by Google

schiedenen Verhältniß des Rückhaltes an Phlogiston zu dem erdigen Bestand- Ansichten über die Metallkalke.
theil des Metalls sahen mehrere Chemiker, und namentlich Macquer, die Ursache der Verschiedenheit der Metallkalke, und diese glaubten, mit einer vollständigen Austreibung des Phlogistons wäre wahrscheinlich die Ausziehung eines und desselben erdigen Bestandtheils aus allen Metallen verbunden.

Andere glaubten, die Metallkalke seien nicht in Rücksicht auf die noch in ihnen enthaltene Menge Phlogiston verschieden, sondern sie seien wesentlich verschieden, und zwar seien sie Verbindungen aus denselben entfernteren Bestandtheilen in verschiedenen Verhältnissen. So stellte Wenzel in seiner Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.
»Einleitung in die höhere Chemie« (1773) die Ansicht auf, die Metalle bestehen aus Zerstörbarem durch Feuer (Phlogiston), was Wenzel als den auflösenden Bestandtheil des Metalls, auch wohl als Schwefel oder Phosphor unterscheidet, und aus Feuerbeständigem (Metallkalk), welches der Inbegriff der bindenden Bestandtheile sei. Das Feuerbeständige in den Metallen sei aber eine Zusammensetzung aus drei Principien, welche als färbende Erde, talgähnliche Erde, und Salz bezeichnet werden. Die erstere sei das Element, welches den Metallkalken die Fähigkeit gebe, Glasflüsse zu färben; sie mangele in dem Zinn- und Zinkkalk. Die talgähnliche Erde und das Salz aber, für welche der damit verbundene Begriff sich nicht kurz wiedergeben läßt, seien als Bestandtheile in allen Metallen enthalten.

Noch andere Chemiker betrachteten den feuerbeständigen Antheil der Metalle, die Kalke, geradezu als einfache Körper, ohne sich in solche Speculationen über ihre Zusammensetzung oder etwaige Identität, wie die im Vorhergehenden erwähnten, einzulassen. Diese letztere Ansicht vertrat zu jener Zeit hauptsächlich Bergman, welcher zugleich der Erste war, der Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.
den relativen Gehalt der verschiedenen Metalle an Phlogiston zu ermitteln suchte. Das Princip, auf welches er diese Untersuchung gründete, haben wir bereits im II. Theile, Seite 362, kennen gelernt; es ist hier der Ort, einiges Nähere über die Resultate anzugeben.

Nach Bergman's Versuchen werden aus einer neutralen Silberlösung 100 Gewichtstheile Silber durch 135 Gewichtstheile Queckſilber ausgefällt, welche letztere an der ersteren Stelle in die Auflösung übergehen. In diesen Quantitäten der beiden Metalle muß gleichviel Phlogiston enthalten sein; setzen wir die in einer gewissen Quantität Silber enthaltene Menge Phlogiston = 100, so muß hiernach dieselbe Quantität Queckſilber

Digitized by Google

Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.

eine Menge Phlogiston, welche durch $\frac{100.100}{135} = 74$ gegeben ist, enthalten. So bestimmte er für mehrere Metalle ihren relativen Gehalt an Phlogiston, auch den absoluten glaubte er, auf sehr ungewisse Annahmen gestützt, finden zu können; ich theile einige seiner Angaben in letzterer Form mit, da sie seine Resultate in ersterer Beziehung einschließen. Nach ihm sind enthalten in 100 Kupfer 2,12 bis 2,34, Zink 1,33, Zinn 0,83, Silber 0,73, Queckſilber 0,54 bis 0,58, Wißmuth 0,42 bis 0,47, Blei 0,31 bis 0,34 Phlogiston.

Bekämpfung der Phlogistontheorie.

Aber zu jener Zeit (1782), wo Bergman mit solcher Bestimmtheit Angaben über die Zusammensetzung der Metalle und über ihren Phlogistongehalt machte, war die ganze Annahme, daß die Metalle wirklich diese Zusammensetzung haben, schon heftig angegriffen. Von 1772 an wurde die Erscheinung der Luftabsorption bei der Verkalkung wiederholt und genauer beobachtet, und bald wurde gefolgert, daß Verbrennung und Verkalkung nicht auf der Ausscheidung des Phlogistons aus dem verbrennlichen Körper, sondern auf der Vereinigung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheil der Atmosphäre, dem Sauerstoff, beruhe. Prieſtley, Bayen, Lavoiſier, Scheele waren es besonders, welche damals Experimente über diesen Gegenstand anstellten; Lavoiſier allein zog aus den Resultaten dieser Versuche die Schlußfolgerungen, welche bald als richtig anerkannt wurden, und mit deren Annahme der Sturz der phlogistischen Theorie verbunden war.

Prieſtley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung.

Prieſtley beschrieb in seinen Observations on different Kinds of Air (1772) mehrere Versuche, nach welchen Luft verschwindet, wenn man in abgeschlossenen Räumen Zinn und Blei verkalkt. Allein er betrachtete in keiner Weise die Luftabsorption als die Verkalkung oder die dabei stattfindende Gewichtszunahme bedingend; die Verkalkung erklärte er sich nach der phlogistischen Theorie, die Gewichtszunahme beachtete er nicht.

Lavoiſier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

In demselben Jahre begann Lavoiſier seine Arbeiten über diesen Gegenstand. Es sind diese für den Totalzustand unserer Wissenschaft von so großer Wichtigkeit, daß sie bereits im 1. Theil, Seite 305 bis 311, besprochen werden mußten. Ich will zu dem dort Gesagten hier nur noch einige nähere Angaben über die allmälige Ausbildung von Lavoiſier's Ansichten und über den Zusammenhang seiner Untersuchungen mit denen anderer Chemiker nachtragen.

Digitized by Google

In seiner ersten Mittheilung, welche Lavoisier über die Verbrennungstheorie machte (in der Note, welche er 1772 bei der Akademie niederlegte), hob er als die eigentliche neue Entdeckung hervor, daß Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung Gewichtszunahme zeigen. In der That war diese Erscheinung bisher nur für die Verkalkung der Metalle constatirt worden. Als weitere Entdeckung berichtet er gefunden zu haben, daß die Gewichtszunahme bei Schwefel und Phosphor von der Absorption einer großen Menge Luft herrühre, welche sich mit den Dämpfen jener verbrennlichen Substanzen verbinde. Die Ursache der Gewichtsvermehrung bei Verbrennung des Schwefels und Phosphors scheine ihm dieselbe sein zu müssen, welche auch bei der Verkalkung von Metallen thätig sei, und in der That habe sich aus Bleiglätte bei ihrer Reduction eine große Menge Luft entwickelt. Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

Soviel sich aus der kurzen Mittheilung Lavoisier's entnehmen läßt, waren also seine Kenntnisse über die Verbrennung und Verkalkung damals (1772) folgende: Inwiefern das Phlogiston dabei wirksam ist, erörtert er nicht; hingegen spricht er geradezu aus, daß die dabei stattfindende Gewichtszunahme von Luftabsorption herrühre. Unentschieden bleibt auch, ob er die Verbrennung als wesentlich auf dieser Luftabsorption beruhend ansah, oder ob er die letztere nur als einen begleitenden Umstand betrachtete; in diesem Falle wäre seine damalige Ansicht mit der von Rey (Seite 132) übereinstimmend. Endlich glaubte Lavoisier damals, die atmosphärische Luft werde ganz, nicht nur ein Theil derselben, bei der Verbrennung absorbirt, und als die Luft, welche im Bleikalk enthalten sei, scheint er sogar die Kohlensäure zu betrachten, welche sich ihm bei der Reduction der Bleiglätte (mit kohlehaltigen Substanzen) ergeben hatte.

Diese Ansichten bedurften also noch mancher Verbesserungen. Die nächsten Arbeiten, welche die Hauptsache bestätigten und zur Berichtigung der Verbrennungstheorie beitrugen, wurden 1774 bekannt. Lavoisier setzte in diesem Jahre außer Zweifel, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dem Gewicht der absorbirten Luft genau gleich ist. In demselben Jahre wurde die frühere Ansicht, wonach Reduction der Metalle auf Zuführung von Phlogiston beruhe, durch Bayen*) erschüttert, welcher zeigte, Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

*) Pierre Bayen war 1725 zu Chalons sur Marne geboren; er erlernte die Pharmacie zu Paris, wo er sich bald so auszeichnete, daß ihm die In-

Digitized by Google

Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

daß Queckſilberkalk ſich durch bloße Temperaturerhöhung, ohne Zuſatz von phlogiſtonhaltigen Subſtanzen, reduciren laſſe, wobei eine Luftentwickelung ſtatt habe. Das entſtehende reguliniſche Queckſilber wiege weniger, als der angewandte Queckſilberkalk; dieſer Gewichtsverluſt entſpreche dem Gewichte der ſich entwickelnden Luft. Bayen ſchloß hieraus, daß man entweder die Lehre vom Phlogiſton ſehr einſchränken, oder zugeben müſſe, der Queckſilberkalk ſei kein wahrer Kalk, oder es gebe Kalke, welche ohne Zutritt von Phlogiſton reducirt werden können.

Widerlegung der phlogiſtiſchen Theorie durch Lavoiſier.

Die Entdeckung des Sauerſtoffgaſes, welche gleichfalls 1774 durch Prieſtley geſchah und Lavoiſier'n bekannt wurde, leitete den Letztern endlich dazu, die Verbrennung nur als die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff zu betrachten; nach mehreren Unterſuchungen über die Verbrennung einzelner Subſtanzen (vergl. S. 306 bis 311 im I. Theile) entwickelte er dieſe Anſichten in einigen größeren Abhandlungen »über die Verbrennung« (1778) und »über das Phlogiſton« (1783); er widerlegte hier die Annahme eines beſondern Principes der Verbrennlichkeit, und begründete eine neue Theorie über die Conſtitution der Metalle und der anderen verbrennlichen Körper. Während Stahl dieſe als Phlogiſtonverbindungen angeſehen hatte, welche bei der Verbrennung ſich zerlegen, betrachtete Lavoiſier die Metalle, den Schwefel, den Phosphor, die Kohle als unzerlegbare Subſtanzen, welche bei der Verbrennung eine Verbindung (mit Sauerſtoff) eingehen.

Vertheidigung der Phlogiſtontheorie.

Lavoiſier's Anſichten fanden bald Beachtung, aber zunächſt auch vielfachen Widerſpruch, wenn gleich einzelne der wichtigſten Erſcheinungen, auf welche dieſe Anſichten gegründet waren, auch von einigen Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie beſtätigt wurden. So bewies namentlich Scheele in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« 1777, daß das Sauerſtoffgas

---

ſpection der Feld-Apotheken des franzöſiſchen Heeres während des ſiebenjährigen Krieges übertragen wurde. Nachher widmete er ſich ausſchließlich der Chemie, und führte namentlich eine größere Arbeit über die Mineralquellen Frankreichs aus. Er war Mitglied des Nationalinſtitutes, und ſtarb 1797. Gemeinſchaftlich mit Rouelle und Charlard publicirte er 1781 Recherches chymiques sur l'étain, faites et publiées par ordre du gouvernement; ſeine anderen Abhandlungen finden ſich in dem Journal de Physique und den Annales de Chimie.

Digitized by Google

bei der Verbrennung verſchwindet, und daß bei der Reduction der edlen Metalle Sauerſtoff frei wird (vergl. den Abſchnitt über Sauerſtoff in dieſem Theile). Heftig bekämpft wurde aber Lavoiſier's Syſtem von den meiſten der bisherigen Autoritäten in der Chemie, welche unfähig waren, ſich von dem ſo lang gehegten Begriffe des Phlogiſtons auf einmal loszureißen und ſich mit einer ihnen ganz neuen Unterſuchungsweiſe, der quantitativen, zu befreunden. Macquer erklärte ſich von Anfang an dagegen, ebenſo Baumé, Demachy und Guyton de Morveau, beſonders heftig aber beſtritt fortwährend die neueren Anſichten de la Metherie *), welcher als Redacteur der damalig bedeutendſten naturwiſſenſchaftlichen Zeitſchrift in Frankreich, des Journal de Physique, eine nicht geringe Autorität ausübte. In England erklärten ſich Watſon, Prieſtley, Kirwan, in Schweden Bergman und Scheele gegen die antiphlogiſtiſche Theorie; in Deutſchland fand Stahl's Lehre an allen Chemikern Vertheidiger. Erſt gegen das Jahr 1790 änderte ſich die Meinung der Chemiker im Allgemeinen; ich werde weiter unten, bei Betrachtung des Sieges der antiphlogiſtiſchen Theorie, die erſten Anhänger derſelben und den Uebertritt ihrer bedeutenderen Gegner zu ihr ausführlicher beſprechen. Hier wollen wir zunächſt betrachten, in welcher Weiſe die Anhänger des phlogiſtiſchen Syſtems dieſes gegen Lavoiſier's Reform zu vertheidigen ſuchten. Vertheidigung der Phlogiſtontheorie.

Die Anhänger der phlogiſtiſchen Theorie verſuchten dieſes, entweder indem ſie die Erfahrungen, auf welche Lavoiſier ſein Syſtem gegründet hatte, leugneten, oder indem ſie ſie auf eine Lavoiſier's Art entgegengeſetzte zu erklären ſuchten, oder indem ſie ſeiner Erklärungsweiſe lediglich Einwürfe machten, um ſie mindeſtens als ebenſo unvollkommen wie die Phlogiſtontheorie erſcheinen zu laſſen, oder endlich indem ſie Erklärungen aufzufinden ſich beſtrebten, in welchen Lavoiſier's Anſichten mit den Lehren der Phlogiſtontheorie vermittelt ſeien.

---

*) Jean Claude de la Metherie war 1743 zu Clayette bei Maçon geboren. Er widmete ſich der Medicin, beſchäftigte ſich aber hauptſächlich mit der Chemie, der Phyſik und der Naturgeſchichte. Er ſtarb 1817. Die Redaction des Journal de Physique führte er ſeit 1785; von ſeinen anderen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur als der Chemie angehörig ſeinen Essai sur l'air pur (Sauerſtoffgas; 1785), und ſeine Bearbeitung von Bergman's chemiſchem Mineralſyſtem, welche 1792 unter dem Titel Sciagraphie minérale erſchien.

Digitized by Google

Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's.

Die erstere Richtung, nämlich die Fundamentalversuche des Lavoisier'schen Systems zu leugnen, wurde am frühesten und am erfolglosesten versucht. Ich kann hier nicht alle Einzelnheiten aufführen, wie weniger geschickte Chemiker als Lavoisier andere Resultate in ihren Versuchen erhielten als dieser; wie bestimmt mitunter die Widersprüche waren, mag man aus Baumé's Versicherung (1776) ersehen, daß sich der Quecksilberkalk gar nicht durch die bloße Hitze reduciren lasse, sondern daß er dabei unverändert sublimire, aus Gren's Angabe (1790), welcher gefunden zu haben glaubte, daß der rothe Quecksilberkalk, wenn er in offenen Gefäßen calcinirt worden sei, bei seiner Reduction in verschlossenen Gefäßen keine Spur von Sauerstoff entwickele, und daß überhaupt in keinem frisch bereiteten Metallkalke Luft enthalten sei, sondern nur in länger aufbewahrtem. Solche Widersprüche gegen die Resultate gut angestellter Versuche konnten indeß nie einen nur irgend anhaltenden Einfluß haben; viele Chemiker suchten deßhalb, statt die neueren Experimente über Verbrennung und Verkalkung zu bestreiten, sie nur anders als Lavoisier, und zwar mit den Grundsätzen der phlogistischen Theorie im Einklang, zu erklären.

Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten.

Diese Erklärungen der Phlogistiker nahmen sich vorzüglich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle zum Gegenstand, und zwar suchte man hier zuerst lediglich zu zeigen, daß diese Erscheinung statthaben könne, ohne daß die Phlogistontheorie dadurch gestürzt werde. Man sah fast allgemein hier ganz ab davon, daß bei der Verkalkung Luft absorbirt wird; man suchte nur einen Begriff dafür zu geben, wie ein Körper (ein Metall) schwerer werden kann, wenn er einen Bestandtheil (das Phlogiston) verliert.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Diese Bestrebungen führten die Anhänger der alten Phlogistontheorie, welche sich zu keiner Concession zu Gunsten der neueren Ansichten verstehen wollten, auf die berüchtigte Annahme, das Phlogiston sei ein mit negativer Schwere begabter Körper; wie andere Stoffe eine Anziehung gegen die Erde hin zeigen, so habe das Phlogiston ein Bestreben, sich von der Erde weg zu entfernen; verbinde man also Phlogiston mit einem Körper von bestimmtem Gewichte, so gravitire dieser jetzt weniger gegen die Erde nach Maßgabe des ihm zugesetzten Phlogistons; er werde absolut leichter.

Diese Theorie ist nicht ganz so aus dem Stegreif bei der Vertheidigung der Phlogistontheorie aufgestellt worden, wie es gewöhnlich angenommen wird; sie ist weiter nichts als der letzte Sprößling der alten philosophischen Ansichten über das Feuer als Element, und zugleich die Frucht der verworrenen

Digitized by Google

Annahme der negativen Schwere des Phlogiſtons.

Ideen, welche man über das Verhältniß zwiſchen Feuermaterie und Phlogiſton hatte. Das Feuer galt ſchon den älteren Philoſophen als diejenige Subſtanz, welche, an und für ſich ihre Stelle am weiteſten von der Erde weg, noch über dem Aether, einnehmend, auch ein Beſtreben habe, ſich von der Erde weg zu entfernen; in demſelben Sinne betrachteten es die Scholaſtiker als ein abſolut leichtes Element (vergl. Theil II., S. 271). Die Erklärung des Cardanus, daß die Metalle bei der Verkalkung ſchwerer werden, weil ſie dabei die himmliſche Wärme, das reine Feuerelement, verlieren (vergl. S. 119), gründete ſich ſchon auf die Annahme einer abſoluten Leichtigkeit der Feuermaterie, und Rey beſtritt deßhalb ſchon (vergl. S. 131), daß es überhaupt einen abſolut leichten oder negativ ſchweren Körper gebe. — Unter den Phlogiſtikern betrachteten nun viele (vergleiche Seite 142) das Phlogiſton als eine dem Elementarfeuer entſprechende Subſtanz, und die Verbrennung als eine Abſcheidung des letztern, wenn gleich Stahl ſich gegen dieſe Vermengung der Begriffe ausgeſprochen hatte (vergleiche Seite 112). Stahl's nächſte Nachfolger erklärten ſich zwar offen dagegen, dem Feuer, wenn man es als einen Beſtandtheil der Körper betrachten wolle, eine abſolute Leichtigkeit in dem oben angegebenen Sinne beizulegen (Juncker z. B. thut es geradezu in ſeinem Conspectus chemiae, 1730); aber die Leichtigkeit, mit welcher durch eine ſolche Annahme die Gewichtsverhältniſſe bei der Verkalkung ſich erklären laſſen, verführte doch bald viele Chemiker dazu. So ſchrieb ſchon H. Th. Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1757 dem Phlogiſton negative Schwere zu, und derſelben Annahme bediente ſich der Dijoner Akademiker Chardenon 1769, alſo ehe die Phlogiſtontheorie ernſtlich beſtritten wurde, um die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung zu erklären. Eine hauptſächliche Stütze gewann dieſe Hypotheſe an Guyton de Morveau, welcher mittelſt ihrer in ſeinen Digressions academiques (1772) für jene Erſcheinung eine Theorie zu geben ſuchte. Seine Anſicht hat das Eigenthümliche, daß nach ihr das Phlogiſton nicht als eine abſolut leichte, ſondern nur als eine relativ leichte betrachtet wird; die ſpecifiſche Schwere deſſelben ſei nämlich geringer als die der Luft. Um anſchaulich zu machen, wie durch den Zutritt des Phlogiſtons zu einem Metallkalke (bei der Reduction) das Gewicht des letztern ſich vermindern kann, giebt Guyton de Morveau folgendes Gleichniß. Man bringe an einen Waagebalken zwei Würfel Blei, die ſich beide unter Waſſer befinden und gleich ſchwer ſind;

Digitized by Google

Annahme der negativen Schwere des Phlogiſtons.

befeſtigt man jetzt an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork, ſo ſteigt dieſer Würfel, er wird leichter, als der andere, obgleich man mit ihm noch etwas verbunden hat. Was der Kork hier in Beziehung zum Waſſer iſt, das iſt das Phlogiſton in Beziehung zu der Luft; ſein Zutritt läßt die Körper mit geringerer Schwere erſcheinen. Guyton beachtete hier nicht, daß in dem Beiſpiele mit dem Blei das Volum durch das Zufügen des Korks vermehrt wird, daß aber bei der Reduction, der vermeintlichen Zufügung von Phlogiſton, das Volum vermindert wird, ſofern das entſtehende Metall weniger Raum einnimt als der angewandte Metallkalk, und dieſer Irrthum wurde bald erkannt, wobei es ſich denn nicht beſtätigte, was Macquer 1778 von Guyton's Theorie rühmte, »daß ſie in einer Art vorgetragen ſei, welche auf die fähigſten Köpfe Eindruck machen müſſe«. Guyton ſelbſt nahm bald, bei ſeinem Uebergang zu dem antiphlogiſtiſchen Syſteme, ſeine Anſicht zurück. Mit der meiſten Hartnäckigkeit wurde die Hypotheſe von der abſoluten Leichtigkeit des Phlogiſtons in Deutſchland vertheidigt, und namentlich Gren *) ſuchte ſeit 1786 zu zeigen, daß man ihm eine negative Schwere beilegen müſſe, wobei er ſich vorzüglich auf die Verſuche eines Engländers Fordyce berief, wornach Eis mehr wiegen ſolle, als das aus ihm entſtehende Waſſer; den Wärmeſtoff aber, welcher

*) Friedrich Albert Carl Gren war 1760 zu Bernburg geboren, der Sohn eines aus Schweden ſtammenden Hutmachers. Urſprünglich zum Studium der Theologie beſtimmt, widmete er ſich der Pharmacie, als ihm der Tod ſeines Vaters 1775 die zum Studiren nöthigen Hülfsmittel entzog. Er erlernte die Apothekerkunſt in Bernburg, und conditionirte 1779 und 1780 in Offenbach und Erfurt. 1782 bezog er die Univerſität Helmſtädt, um Arzneiwiſſenſchaft zu ſtudiren, und ſetzte dies Studium von 1784 an zu Halle fort, wo er 1786 in der Medicin, 1787 in der Philoſophie als Doctor promovirte. In dem letztern Jahre wurde er hier zum außerordentlichen, 1788 zum ordentlichen Profeſſor der Naturwiſſenſchaften ernannt. Er ſtarb 1798. — Sein »Grundriß der Naturlehre« erſchien zuerſt 1788 (nach ſeinem Tode wurde die 4. Auflage von Karſten 1801, die 5. von Fiſcher 1808 herausgegeben); ſein »Handbuch der geſammten Chemie« zuerſt 1787—1796, (die 3. Auflage gab Klaproth 1806—1807 heraus); von ſeinem »Grundriß der Chemie« die erſte Abtheilung 1796 (die Fortſetzung gab Karſten 1800, die 3. Auflage Bucholz 1809 heraus). Das »Journal der Phyſik« gab er von 1790 bis 1794 heraus, und ſetzte es von 1795 bis 1798 als »Neues Journal der Phyſik« fort. 1798 gründete er die »Annalen der Phyſik«, welche nach ihm Gilbert herausgab, und ſeit 1825 Poggendorff fortſetzt.

Digitized by Google

hiernach absolut leicht sei, betrachtete Gren als den Hauptbestandtheil des Phlogistons, in welchem außerdem noch Lichtstoff enthalten sei. Dieser Ansicht traten mehrere Chemiker bei, so z. B. Wiegleb noch 1791. Aber in Deutschland wurde die Unhaltbarkeit derselben gleichfalls bald eingesehen; auch die Mathematiker nahmen sich hier der Sache an, und obgleich einige von ihnen, z. B. K. Chr. Langsdorff, die Beilegung einer negativen Schwere von ihrem Standpunkte aus zu rechtfertigen suchten, zeigten andere, namentlich J. T. Mayer und Fr. Hindenburg, die Unzulässigkeit derselben mit siegreichen Gründen. Gren selbst mußte 1791 diesem letztern Urtheil beistimmen.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Andere Anhänger der Phlogistontheorie bestrebten sich, diese zu vertheidigen, indem sie einige der Einwürfe zu erledigen suchten, mit welchen Lavoisier ihr System bekämpfte, und indem sie außerdem dem Lavoisier'schen System Einwürfe machten. In diesen Beziehungen sind zwei Punkte hauptsächlich wichtig geworden; Lavoisier wandte den Phlogistikern ein, daß sie in ihren Erklärungen ein ganz hypothetisches, nicht darstellbares, Wesen interveniren lassen; die Phlogistiker suchten also das Phlogiston direct nachzuweisen, und verschiedene Chemiker glaubten es in verschiedenen Substanzen, zuletzt die meisten im Wasserstoff, zu finden; mit der Annahme dieser letztern Ansicht verband sich bei den Phlogistikern der Einwurf gegen die Anhänger des Lavoisier'schen Systems, daß diese damals (bis zu 1783) nicht erklären konnten, wie sich Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren verkalken, wenn hierbei eine Wasserstoffgasentwickelung stattfindet, und woher in diesem Falle der Wasserstoff stamme. — Diese beiden Punkte, welche zur Erledigung des Streites über das Phlogiston Vieles beitrugen, haben wir jetzt genauer durchzugehen.

Versuche zur Darstellung des Phlogistons, und Einwürfe gegen Lavoisier aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Indem Stahl die gröberen Begriffe, daß ein vorzüglich brennbarer Körper, der Schwefel, die Ursache der Brennbarkeit aller verbrennlichen Substanzen sein solle, vollends beseitigte, hütete er sich wohl, einen ähnlichen Fehler zu begehen wie seine Vorgänger, und einen bestimmten brennbaren Körper mit dem Principe der Brennbarkeit zu identificiren. Niemals giebt er an, das Phlogiston vollkommen isolirt erhalten zu haben; er macht nur Körper namhaft, in welchen es vorzugsweise reichlich enthalten sei; am reinsten glaubte er es im Ruß aus Oelen darstellen zu können (vergl. S. 113). Später glaubten andere Chemiker, daß es in einigen Substanzen in noch reinerer Gestalt auftrete, Macquer z. B. hielt die Dämpfe sehr langsam

Digitized by Google

verbrennender Kohlen (Kohlenoxydgas) für »ziemlich freies, reichliches und einfaches Phlogiston«. Am wichtigsten aber, und am vollständigsten durchgeführt wurde die Ansicht, daß das Phlogiston mit dem Wasserstoffgas identisch sei, und die hierauf gegründete Erklärung der Verkalkung durch Säuren.

Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Daß die Säuren auf die Metalle eine ähnliche Wirkung ausüben, wie das Feuer, war von einigen derselben schon früher erkannt, namentlich von der Salpetersäure. Schon Raymund Lull vergleicht die Einwirkung der Salpetersäure und des Königswassers geradezu mit der des Feuers; haec aqua dicitur aqua ignis, quia comburit et cremat aurum et argentum melius, quam ignis elementalis facere potest, sagt er in seinem Testamentum; er nennt hier auch die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle geradezu calces, die Salpetersäure selbst heißt bei ihm auch aqua calcinativa. — Ebenso bezeichnet Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle: Mercurium et Martem calcinat, convertit in calces. Auch in dem 14. Jahrhundert kommt diese Bezeichnung noch häufig vor; so wird in der Practica des Odomar (um 1450) das Königswasser aqua calcinationis omnium metallorum genannt. Diese Analogie zwischen den Wirkungen des Feuers und der Säuren auf die Metalle wurde später weniger berücksichtigt; bei der Begründung des phlogistischen Systems erklärte Stahl nur die Verkalkung durch Feuer, nicht die durch Säuren vor sich gehende; während er für die erstere annahm, es habe dabei eine Ausscheidung des in dem Metall enthalten gewesenen Phlogistons statt, glaubte er, daß bei der Einwirkung der Säuren das Phlogiston keineswegs ganz abgeschieden werde; denn er nahm an, die Säuren verbinden sich nicht mit den vom Phlogiston befreiten Metallkalken (vergl. über die Constitution der Salze Seite 78 f.). Was das Aufbrausen, was die Entwickelung von Wasserstoffgas angeht, so fanden diese Erscheinungen damals wenig Beachtung. Allein später wurde dargethan, daß sich eine Säure nie mit einem Metalle als solchem, sondern nur mit dem Metallkalke desselben vereinigt. Es warf sich hierbei natürlich die Frage auf, was aus dem Phlogiston des Metalles wird, wenn eine Säure aus dem letztern den Metallkalk an sich zieht. Diese Frage beantworteten die Anhänger der phlogistischen Theorie, indem sie das bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnde Wasserstoffgas für das freiwerdende Phlogiston selbst hielten.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

Schon 1700 erklärte N. Lemery das bei der Auflösung von Eisen

Digitized by Google

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

in Schwefelsäure entweichende Gas für den schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Metalles (vergl. bei Wasserstoff). Im Zusammenhange mit dem ganzen phlogistischen Systeme wurde indeß das Wasserstoffgas als Phlogiston erst von Cavendish betrachtet, dem ersten Chemiker, welcher dieses Gas genauer untersuchte. Ich habe in dem I. Theil, Seite 232, seine Meinungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Aber vorzüglich wurde diese Ansicht durch Kirwan *) verbreitet, der deßhalb auch im Allgemeinen als ihr Begründer angesehen wird. Kirwan entwickelte die Gründe dafür 1781 in seinen Experiments and Observations on the specific Gravities and attractive Powers of various saline Substances, und in den Fortsetzungen, welche er hierzu noch 1782 und 1783 folgen ließ. Er sah hier das Wasserstoffgas, oder wie es damals genannt wurde, die leichte entzündbare Luft, als Phlogiston an, welches durch latente Wärme in den gasförmigen Zustand übergegangen sei; in den Metallen ist nach ihm Metallkalk und Wasserstoff (Phlogiston) enthalten; letzterer wird frei, wenn das Metall gelöst wird und sich die Säure mit dem Metallkalke verbindet; er entwickelt sich entweder isolirt im Gaszustande, oder er verbindet sich mit einem Theile der zur Lösung angewandten Säure und phlogistisirt sie; er bildet im letztern Falle mit Schwefelsäure z. B. phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säure), mit Salpetersäure phlogistisirte Salpetersäure (salpetrige Säure). Fügt man Wasserstoff dem Metallkalke wieder hinzu, so erhält man wieder

*) Richard Kirwan war gegen 1750 in Irland geboren. Er studirte Rechtswissenschaften, und lebte einige Zeit als Advocat in London; erst später widmete er sich den Naturwissenschaften. 1779 wurde er Mitglied der Royal Society. 1790 kehrte er nach Irland zurück, wo er Präsident der Royal Irish Academy wurde. Er starb 1812. Ihm zu Ehren nannte sich die chemische Gesellschaft zu Dublin die Kirwan'sche. Außer seinen obengenannten Experiments and Observations (von denen eine deutsche Uebersetzung 1785 erschien) schrieb er noch für die Chemie seinen später zu besprechenden Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids (1787) und mehrere Abhandlungen in die Philosophical Transactions und die Transactions of the Royal Irish Academy. Außerdem trat er noch mit Erfolg als Schriftsteller in den philosophischen Wissenschaften auf, auch in der Geologie und Mineralogie, und gab in seinen Elements of Mineralogy (1784; deutsche Uebersetzungen 1784 und 1785), zugleich eine Anleitung zur chemischen Zerlegung der Mineralien. Unter dem Titel »Kirwan's physikalisch-chemische Schriften« gab Crell 1783—1801 Uebersetzungen der vorstehenden Werke und anderer Abhandlungen von Kirwan heraus.

Digitized by Google

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

reguliniſches Metall; dies erklärt Prieſtley's Beobachtung, welcher 1782 zuerſt wahrnahm, daß Metallkalke, wenn man ſie in Waſſerſtoff erhitzt, unter Verſchwinden des letztern wieder zu reguliniſchem Metall werden. Kirwan's Anſicht, die namentlich durch Prieſtley's eben angeführten Verſuch große Beſtätigung zu erhalten ſchien, fand vielen Beifall, und wenn auch einige Chemiker nicht geradezu mit ihm den Waſſerſtoff und das Phlogiſton für identiſch hielten, ſo gaben ſie doch zu, daß der erſtere viel von dem letztern enthalten müſſe. In Deutſchland vertheidigte Kirwan's Meinung hauptſächlich Wiegleb, welcher 1784 eine Abhandlung darüber publicirte; es beſtritt ſie Göttling, welcher den Waſſerſtoff nicht für Phlogiſton halten wollte, weil der erſtere in Vitriolöl oder Salpeterſäure geleitet dieſe nicht phlogiſtiſire, ſie nicht in ſchweflige oder ſalpetrige Säure verwandle. Allein Kirwan's Anſicht verlor erſt dann an ihrer Autorität, als auch die Antiphlogiſtiker die Erſcheinungen deuten konnten, für welche bisher nur Kirwan's Theorie eine Erklärung gab.

Erklärung der Waſſerſtoffgas-entwickelung aus Metallen durch Lavoiſier.

Den Antiphlogiſtikern wurde dies erſt möglich, als Cavendiſh 1783 die Entdeckung gemacht hatte, daß bei der Vereinigung von Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſich Waſſer bildet. Lavoiſier beſtätigte ſogleich, daß das Waſſer wirklich aus Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas zuſammengeſetzt iſt, und gab 1785 eine vollſtändige Erklärung der Erſcheinungen, welche bei der Löſung von Metallen in Säuren ſtatthaben. Allen dieſen entſprach ſeine Theorie, daß die Metalle einfache Körper ſeien, und daß ihre Verkalkung auf der Vereinigung mit Sauerſtoff beruhe; der Sauerſtoff, der den Metallen zutritt, wenn ſie in Säuren gelöſ't werden, ſtammt, wie Lavoiſier damals zeigte, bald von der Säure, und dann entwickelt ſich eine niedrigere Oxydationsſtufe des Radicals dieſer Säure, bald von dem als Löſungsmittel der Säure vorhandenen Waſſer, und dann entwickelt ſich deſſen anderer Beſtandtheil, Waſſerſtoffgas.

Ausbildung der antiphlogiſtiſchen Theorie um 1785.

Mit der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers ſtand das antiphlogiſtiſche Syſtem ausgebildet da. Faſſen wir die Hauptpunkte deſſelben, wie ſie Lavoiſier entwickelte, nochmals zuſammen, um ſie mit den abweichenden Anſichten der anderen Chemiker vergleichen zu können, ſo finden wir ſie in Folgendem: das Phlogiſton exiſtirt nicht; Verbrennung iſt nicht Abſcheidung des Phlogiſtons, ſondern Vereinigung mit Sauerſtoff; das Sauerſtoffgas beſteht aus einer wägbaren Grundlage, die durch Aufnahme von vielem latenten Wärmeſtoff in Gaszuſtand verſetzt iſt; der Zu-

Digitized by Google

tritt der wägbaren Grundlage des Sauerstoffs an den verbrennenden Körper oder das sich verkalkende Metall bewirkt die Gewichtszunahme, die sich hierbei zeigt; das Freiwerden des bisher im Sauerstoff latent gewesenen Wärmestoffs bringt Erhitzung bis zum Glühen, d. h. die Feuererscheinung hervor; die Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w. sind unzerlegbare Körper.

Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785.

Die Lage der Anhänger der phlogistischen Theorie wurde nun eine kritische, was sich am besten aus ihren eigenen Widersprüchen ersehen läßt. Alle stimmen nur darin überein, daß es einen Stoff gebe, welchen man als Phlogiston bezeichnen müsse, allein die einen halten jetzt diesen Stoff für einfach, andere für zusammengesetzt. Alle Phlogistiker erkennen aber jetzt die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine diesem Proceß wesentlich angehörende Erscheinung an, und suchen dafür in ihren Erklärungen über Verbrennung Rechenschaft zu geben. Was die äußere Erscheinung der Verbrennung, die Feuererscheinung, angeht, so ist die Confusion hier am größten. Die einen glauben, das Feuer sei eine Substanz, die anderen halten es für eine Qualität; von den ersteren betrachten es einige als einen einfachen Körper, andere als einen zusammengesetzten. Alle mögliche Ansichten wurden von den Phlogistikern in dieser Beziehung aufgestellt, welche außer dem Widerspruche gegen Lavoisier nur das gemeinsam haben, daß keine von ihnen mehr mit Stahl's ursprünglicher Lehre übereinstimmt, außer insofern, daß die Verbrennung auf der Abscheidung eines Stoffes, welcher Phlogiston genannt wird, aus dem verbrennlichen Körper beruhe.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Dieser Zustand einer gewissen Anarchie unter den Phlogistikern dauert von 1780 ungefähr bis um 1800. Ich will hier nicht alle Meinungen, welche geäußert wurden, aufzählen; schon die Mittheilung derjenigen, welche der Autorität ihrer Urheber wegen Beachtung verdienen, ist ermüdend genug.

Die Phlogistiker jener Zeit warfen dem Lavoisier'schen Systeme vor, nach demselben werde gar nicht erklärt, weßhalb einige Körper brennen, andere nicht. Um dies zu thun, müsse man nothwendig die Existenz eines Princips der Brennbarkeit, d. h. ein Phlogiston, zugeben. Man sieht, daß es ihnen ebenso schwer fiel, eine gemeinsame Erscheinung ohne die Annahme einer gemeinsamen, und zwar activen, Ursache zuzugestehen, als es den früheren Chemikern schwer gefallen war, die Kausticität ohne die An-

Digitized by Google

Anarchie unter den Phlogistikern.

nahme eines besondern kaustischen Principes zu erklären; den ersteren genügte nicht die Erklärung, daß die verbrennlichen Körper Affinität zu dem Sauerstoff gemeinsam haben. — Aus der Verwerfung des Phlogistons, meinten die Anhänger der alten Theorie, gehe nun für das Lavoisier'sche System eine Menge von Inconsequenzen hervor; bald solle die Kohle, bald der Wasserstoff dieselbe Wirkung hervorbringen, während es doch immer nur das Phlogiston sei. Die Phlogistiker hielten sich von solchen Inconsequenzen auf eine eigene Art frei. So z. B. suchte Kirwan, wie oben angegeben, (1781) zu beweisen, daß der Wasserstoff mit dem Phlogiston identisch sei; zu gleicher Zeit aber demonstrirte er auch, da die Kohle reich an Phlogiston sei, und da die Kohlensäure aus der Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff sich bilde, so müsse Kohlensäure aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen.

Um über die Unsicherheit der von den letzten Phlogistikern geäußerten Ansicht einen Begriff zu bekommen, braucht man nur folgende Meinungen mit einander zu vergleichen, für welche noch außerdem zu bemerken ist, daß ihre Urheber fast alle noch stets Abänderungen an ihnen anbrachten. —

Macquer's Ansicht.

Macquer war 1779 der Ansicht, das Phlogiston sei eine einfache Substanz, es sei mit der Feuermaterie identisch und auf seiner Ausscheidung beruhe die Verbrennung; die Feuermaterie sei außerdem identisch mit der Lichtmaterie, und da diese die durchsichtigen Gefäße durchdringe, so erkläre sich hieraus die Reduction des Queckſilberkalkes in Glasgefäßen; das Phlogiston werde ihm als Licht von dem zur Wärmeentwickelung angewandten Feuer zugeführt. Macquer gestand zu, daß bei der Verkalkung an den verbrennenden Körper Sauerstoff trete, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des ersteren hervorbringe. — Baumé hingegen betrachtete das Phlogiston als eine Verbindung der Feuermaterie mit einer gewissen erdigen Substanz. Diese Verbindung könne in unendlich vielen Proportionen existiren, woraus verschiedene Arten von Phlogiston, vom gewichtslosen und reinen Feuer bis zum schwersten erdigen Phlogiston, entstehen.

Baumé's Ansichten.

Kirwan's Ansichten.

In England glaubte Kirwan (1783), das Phlogiston sei ein einfacher Körper und mit dem Wasserstoff identisch; nach seiner Ansicht wird bei der Verkalkung der Metalle nur ein Theil des in ihnen enthaltenen Phlogistons ausgetrieben; mit dem Rest von Phlogiston vereinigt sich der Sauerstoff, durch dessen Gewicht die Metallkalke schwerer werden, und ist in ihnen (mit Phlogiston verbunden) als fixe Luft enthalten. Phlogiston

Digitized by Google

und Feuermaterie sind indeß nach ihm zwei verschiedene Dinge. Aber nicht bloß in den Metallkalken ist nach ihm fixe Luft enthalten, sondern auch in allen Säuren. — Ueber Priestley's hauptsächlichste Ansichten habe ich schon in dem I. Theil, Seite 242, berichtet. Seine Meinungen über die Constitution der Metalle und ihrer Kalke sind übrigens in seinen letzten Schriften sehr unklar und verwirrt. Die Verkalkung beruht nach ihm auf Verlust des Phlogistons; zugleich aber nimmt der Metallkalk bei seiner Entstehung Wasser auf; aber Priestley giebt auch an, daß die meisten Metallkalke fixe Luft enthalten. Genaueres darüber werde ich unten bei der Betrachtung seiner letzten Vertheidigung der Phlogistontheorie und in den dort angegebenen Stellen mittheilen. — Cavendish hat seine Ansichten zuletzt in der Abhandlung ausgesprochen, wo er über die Erzeugung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff handelt. Nach ihm kann man das Phlogiston als mit Wasserstoff identisch betrachten, und den Sauerstoff als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt ist; Wasser ist also die Verbindung aus Sauerstoff und Phlogiston. Bei der Verbrennung scheidet sich das Phlogiston des verbrennlichen Körpers ab und bildet mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoff Wasser, welches mit der Substanz, die in dem verbrennlichen Körper mit Phlogiston verbunden war, sich vereinigen kann.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Priestley's Ansichten.

Cavendish's Ansichten.

Scheele's Ansichten müssen wir der Wichtigkeit wegen, welche man ihnen zur Zeit ihrer Aufstellung beilegte, hier nochmals betrachten. Er hielt den Sauerstoff für eine Verbindung von Phlogiston, welches ein einfacher Körper sei, mit Wasser und einer hypothetischen Säure; successive Entziehung des Phlogistons verwandele diese Verbindung in Stickstoff oder fixe Luft, oder Salpetergas, oder Salpetersäure; durch Zuführung von Phlogiston zu derselben entstehe Wärme, und bei Zuführung von noch mehr entstehe Licht. So standen seine Ansichten denen Priestley's geradezu entgegen; man machte gegen die ersteren bald geltend, daß große Inconsequenzen sich in ihnen finden; so z. B. nahm Scheele an, weder das Phlogiston noch der Sauerstoff könne Glasgefäße durchdringen, wohl aber die Verbindung aus ihnen, die Hitze (vergl. auch Thl. I, S. 261). — Bergman stimmte im Allgemeinen Scheele's Meinungen bei.

Scheele's Ansichten.

Bergman's Ansichten.

In Deutschland stellte Gren, nachdem die Fundamentalversuche der antiphlogistischen Theorie, welche er anfangs zu leugnen versuchte (vergleiche Seite 148), sich bestätigt hatten und seine Annahme eines negativ schweren Phlogistons gleichfalls nicht haltbar befunden worden war, die Ansicht auf,

Gren's Ansichten.

Digitized by Google

Angrchie unter den Phlogistikern.

Gren's Ansichten.

das Phlogiston sei die Basis des Lichtes, und es sei in allen den Körpern enthalten, welche bei der Vereinigung mit Sauerstoff Feuererscheinung zeigen; die Abscheidung des Lichtes (Phlogistons) bei der Verbrennung liefere einen Bestandtheil des Feuers, der zweite werde durch die frei werdende Wärme des Sauerstoffgases geliefert. Dieses System sollte die phlogistische Theorie mit der antiphlogistischen versöhnen; es that dies in der Weise, daß es alle Verbrennungsprocesse, welche auf einfachen Verwandtschaften beruhen, als die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft hinstellte.

Richter's Ansichten. Wiegleb's Ansichten.

— Eine ähnliche Theorie vertheidigte Richter. — Auch Wiegleb, welcher früher Kirwan's Ansicht über die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff verfochten hatte, trat 1796 der Ansicht bei, Phlogiston sei nichts Anderes als der Lichtstoff. — Damit ziemlich übereinstimmende Meinungen stellte auch Göttling*) in seinen »Beiträgen zur Berichtigung der antiphlogistischen Theorie« (1794 und 1798) auf; ob er gleich aussprach, daß er von der Nichtexistenz des Phlogistons überzeugt sei, behielt er doch diesen Begriff, wie ihn Gren, Richter und Wiegleb modificirt hatten, bei, und brauchte nur einen andern Namen dafür. Er glaubte gefunden zu haben, daß Phosphor in Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, bei erhöheter Temperatur sich aber in dem Augenblick entzünde, wo er zu leuchten anfange; in Stickgas hingegen leuchte er bei niederer Tempe-

Göttling's Ansichten.

*) Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, wo sein Vater Prediger war. Er erlernte die Pharmacie bei Wiegleb in Langensalza und bildete sich nachher (seit 1775) in Weimar weiter aus. In einer dortigen Apotheke beschäftigt, versuchte er sich zugleich mit literarischen Arbeiten. Diese machten ihn bekannter, und der damalige Herzog von Weimar unterstützte ihn durch Ueberweisung der zum Studium nöthigen Hülfsmittel. 1784 bezog Göttling die Universität Göttingen, und bereiste 1787 Holland und England. Nach seiner Zurückkunft wurde er zum Professor der Chemie in Jena ernannt, wo er 1809 starb. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir außer dem oben Angeführten hier nur folgende: »Einleitung in die pharmaceutische Chemie« (1778); »Handbuch der theoretischen und praktischen Chemie« (1798—1800); »Elementarbuch der chemischen Experimentirkunst« (1809). Vieles schrieb er noch über einzelne Gegenstände der technischen Chemie, wie er denn auch Berthollet's Werk über die Färbekunst 1792 in das Deutsche übersetzte. Um die Pharmaceuten mit den Fortschritten der Chemie bekannt zu machen, begründete Göttling das »Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker« (1780), welches er bis 1802 fortsetzte, von wo an es bis 1818 Bucholz herausgab, 1819 N. Brandes, und dann bis 1829 Trommsdorff.

Digitized by Google

ratur, ohne Wärme zu entwickeln. Göttling schloß hieraus, das Sauerstoffgas sei aus Sauerstoff und Wärmestoff, das Stickgas aber aus Sauerstoff und Lichtstoff zusammengesetzt; eine brennbare Substanz bestehe allgemein aus ponderabler Grundlage und Lichtstoff, welcher letztere sich bei der Verbrennung mit dem Wärmestoff des Sauerstoffs zu Feuer vereinige, während sich die ponderable Grundlage mit dem Sauerstoff verbinde. — Um die Widersprüche der letzten Vertreter der Phlogistontheorie noch genauer kennen zu lernen, vergleiche man noch ihre verschiedenen Ansichten, was die chemische Constitution des Sauerstoffgases, des Wasserstoffgases, des Stickstoffes, des Wassers und ähnlicher Körper angeht, bei der speciellen Geschichte derselben.

Göttling's Ansichten.

Die Uneinigkeit der Phlogistiker unter einander ließ um so mehr die Einfachheit und strenge Consequenz der Lavoisier'schen Theorie hervortreten; durch die Widersprüche der ersteren widerlegten sich ihre Meinungen gegenseitig, und kaum war nach 1785 noch eine ernstliche Bekämpfung derselben durch das antiphlogistische System nöthig. Dazu kam, daß von den bedeutendsten Vertheidigern der phlogistischen Theorie Bergman und Macquer 1784, Scheele 1786 starben; die überlebenden zeigten sich bald als hinter den empirischen Fortschritten der Wissenschaft zurückgeblieben; Widerlegungen des antiphlogistischen Systems, wie diejenigen, welche Monnet*) 1788 — 1790, Baumé zu derselben Zeit, Demachy noch 1794 publicirten, und in denen Alles geradezu geleugnet wurde, was sich ausschließlich nach Lavoisier's Ansichten erklären ließ — konnten jetzt keinen Eindruck mehr machen. Immer mehr nahm die Zahl der Anhänger Lavoisier's zu. Während er im Anfange allein stand und unter den Chemikern fast keinen Beistand, unter den anderen Naturforschern

Sieg der antiphlogistischen Theorie.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

*) Antoine Grimoald Monnet, geboren 1734, Generalinspector der französischen Bergwerke zur Zeit der französischen Revolution, starb zu Paris 1817. Man hat von ihm eine Dissertation sur l'arsenic (1774), welche einen von der Berliner Akademie über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis errang, einen Traité des eaux minérales (1768), eine nouvelle hydrologie (1772), einen Traité de la vitriolisation et de l'alunation (1769), und Abhandlungen in dem Journal de Médecine, Rozier's Observations sur la Physique, den Turiner und Stockholmer Denkschriften und anderen periodischen Werken.

Digitized by Google

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Frankreichs nur an Laplace eine Stütze hatte, traten von 1785 an die ausgezeichnetsten Chemiker seinen Ansichten bei; Berthollet sprach sich zu dieser Zeit dafür aus, bald auch Fourcroy, der bisher lavirt hatte, 1787 Guyton de Morveau; in Gemeinschaft mit diesen und anderen bedeutenden Gelehrten gab Lavoisier von 1789 an die Annales de chymie heraus, um ein Organ für die neue Theorie zu haben und den Einfluß des von de la Metherie geleiteten Journal de physique zu bekämpfen.

Zu gleicher Zeit wurde seine Theorie durch seinen Traité de chymie verbreitet, dessen Uebersetzung durch Hermbstädt (1792) das antiphlogistische System zuerst vollständiger in Deutschland bekannt machte; neben Hermbstädt zeichnete sich noch Girtanner*) aus, als besonders für die Verbreitung dieses Systems in Deutschland thätig. Während die meisten älteren Chemiker es hier noch bestritten, nahmen viele der zu dieser Zeit auftretenden es an; so sprach sich A. v. Humboldt 1793 dafür aus. Klaproth's Uebertritt zu demselben (1792; vergl. I. Theil, Seite 345) zog indeß bald den der anderen Chemiker nach sich; Wiegleb, Gren, Richter vermittelten sich einen Uebergang durch die Aufstellung der gemischten Systeme, deren wir oben, S. 157 f., erwähnten, in welchen sie an die Stelle des Phlogistons einen Lichtstoff setzten; Trommsdorff trat 1796 auf die Seite der Antiphlogistiker. Doch wurden in Deutschland noch bis nach 1800 phlogistische Ideen in mancherlei Form vertheidigt, wie denn z. B. Crell noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Phlogistontheorie offen anhing.

In England wurden Lavoisier's Ansichten durch Henry's**)

---

*) Christoph Girtanner war 1760 zu St. Gallen geboren und starb zu Göttingen 1800. Er war als Arzt und Chemiker berühmt, auch als politischer Schriftsteller hat er sich bekannt gemacht. In der Chemie wußte er besser durch Zusammenstellung fremder Beobachtungen die Wissenschaft zu verbreiten, als durch eigenes Arbeiten sie zu fördern. Keck in gewagten Schlußfolgerungen, die er nur durch Versuche Anderer unterstützen konnte, ließ er sich zu sehr unrichtigen Behauptungen verleiten (vergl. die Ansichten über den Stickstoff und die Salzsäure). Von seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« erschien 1792 die erste, 1801 die dritte Auflage.

**) Thomas Henry war 1734 zu Wrexham in Nordwales geboren; er betrieb die Apothekerkunst von 1764 an zu Manchester. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Einführung der Chlorbleicherei. Er starb 1816. Er schrieb noch: Experiments and Observations (1773), und Abhandlungen in

Digitized by Google

Ueberſetzung ſeiner Opuscules physiques et chymiques (1776) bekannter; einer der erſten Anhänger derſelben war dort Lubbock, deſſen Dissertatio de principio sorbili (Sauerſtoff) 1784 erſchien. Cavendiſh räumte zu derſelben Zeit ein, daß nach den beiden entgegengeſetzten Theorien ſich die meiſten chemiſchen Proceſſe gleich gut erklären laſſen. In Beziehung auf ſeine vorhin (Seite 157) mitgetheilte Anſicht ſagt er in ſeinen Experiments on air, nachdem er hier die Grundzüge des Lavoiſier'ſchen Syſtems mitgetheilt hat: »Es ſcheint, als ob ſich die Erſcheinungen ſehr gut aus dieſer Theorie erklären ließen, ohne das Phlogiſton zu Hülfe zu rufen. Da nun, dephlogiſtiſirte Luft (Sauerſtoff) mit einem Körper verbinden, eben das iſt, als ihn ſeines Phlogiſtons berauben und Waſſer hinzuthun, ſo wird man wohl ſchwerlich durch Verſuche ausmachen können, welche von beiden Meinungen die wahre ſei. Da aber das allgemein angenommene Phlogiſton ſämmtliche Erſcheinungen ebenſo gut erklärt, ſo habe ich es beibehalten.«

Zunehmende Verbreitung der Anſichten Lavoiſier's.

Allein der Vorzug, welchen Cavendiſh der Phlogiſtontheorie gab, hielt ſie nicht länger; dieſer ſelbſt beſchäftigte ſich indeß ſpäter nicht mehr mit Chemie, und ſprach ſich nie für die antiphlogiſtiſche Theorie aus. Black trat 1790 zu der letztern über; er ſchrieb zu dieſer Zeit an Lavoiſier, daß er das letztere Syſtem jetzt in ſeinen Vorleſungen erläutere. Lange widerſtand Kirwan; noch 1787 ſuchte er in einem beſondern Essai on Phlogiston and the constitution of acids ſeine oben (Seite 156) mitgetheilte Anſicht zu verfechten; dieſes Buch kann als die letzte ernſtliche Anſtrengung der Phlogiſtontheorie zu ihrer Vertheidigung angeſehen werden; alle Anhänger, welche ſie noch hatte, näherten ſich damals in ihren Anſichten denen Kirwan's, ſo daß dieſes letzte Bekenntniß des alten Syſtems in dem Streit mit dem neuen noch Wichtigkeit hat, obgleich das letztere zu jener Zeit als ſchon vollkommen begründet zu betrachten iſt. — Kir-

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogiſtons.

---

die Memoirs of the litterary and philosophical Society of Manchester und in die Medical Transactions published by the College of Physicians in London. — Auch ſein Sohn, William Henry, machte ſich als Chemiker bekannt; er war 1775 zu Mancheſter geboren, ſtudirte zu Edinburg, und widmete ſich ſpäter zu Mancheſter der Induſtrie und ſcientifiſchen Unterſuchungen. Er ſtarb in Melancholie durch Selbſtmord 1836. Abhandlungen chemiſchen Inhalts finden ſich von ihm in den Philosophical Transactions und in den Memoiren der Societät zu Mancheſter.

Digitized by Google

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogiſtons.

wan handelte ſeinen Gegenſtand in dreizehn Abſchnitten vollſtändig ab, jede Frage, die hierbei zu berückſichtigen war, berührend. In dem erſten Abſchnitte gab er Notizen über die Gaſe, weil mit dem Studium dieſer Körper die Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Theorie eng verbunden war (weßhalb man auch damals die Anhänger derſelben manchmal als Pneumatiker bezeichnete), und namentlich über ihr ſpecifiſches Gewicht; im zweiten handelte er von der Conſtitution der Säuren und den Verſuchen, welche man über die Zerlegung und Wiederherſtellung des Waſſers angeſtellt hatte; im dritten bis achten von der Schwefelſäure, der Salpeterſäure, der Salzſäure, dem Königswaſſer, der Phosphorſäure und der Kleeſäure; in dem neunten von der Verkalkung und Reduction der Metalle und der Erzeugung der fixen Luft (welche nach ihm in allen Metallkalken enthalten ſein ſollte, vergl. Seite 156); im zehnten von der Auflöſung der Metalle; im elften von den Metallfällungen; im zwölften von dem Unterſchiede zwiſchen Stahl und Eiſen; im dreizehnten zog er ſeine Folgerungen zu Gunſten des Phlogiſtons. — Lavoiſier übernahm es mit mehreren ſeiner Anhänger, dieſe letzte Vertheidigung der Phlogiſtontheorie zu widerlegen; in franzöſiſcher (1788) und engliſcher (1789) Sprache erſchien Kirwan's Buch mit einem Commentar, welcher die größere Naturgemäßheit der neueren Anſichten im Vergleich zu den von Kirwan angenommenen in das klarſte Licht ſetzen mußte. Lavoiſier ſelbſt bearbeitete die Einleitung und den 2ten, 3ten und 11ten, Berthollet den 4ten, 5ten und 6ten, Guyton de Morveau den 7ten und 13ten, Fourcroy den 8ten, 9ten und 10ten, Monge den 12ten Abſchnitt, und der Zweck ihrer Widerlegung wurde vollkommen erreicht. Kirwan ſelbſt konnte nicht länger den von ſeinen Gegnern beigebrachten Gründen widerſtehen, und 1792 erklärte er offen, daß er jetzt ſeiner Ueberzeugung nach Anhänger des antiphlogiſtiſchen Syſtems ſei. »Nach zehnjähriger Anſtrengung,« ſchrieb er an Berthollet, »lege ich die Waffen nieder und gebe das Phlogiſton auf. Ich ſehe jetzt klar ein, daß keine einzige bewährte Erfahrung die Hervorbringung von fixer Luft aus Waſſerſtoff« (Phlogiſton) »und Sauerſtoff bezeugt, und unter dieſen Umſtänden iſt es unmöglich, das phlogiſtiſche Syſtem länger aufrecht zu halten.« Doch gewöhnte ſich Kirwan nie ganz in den Geiſt der neueren Theorie hinein; die Bemerkungen, welche er 1800 gegen die Nomenclatur der Antiphlogiſtiker machte, zeigten deutlich, daß er ſich von den ſo lange gehegten älteren Anſichten nicht ganz losreißen konnte.

Digitized by Google

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

Nur Priestley hielt standhaft an der einmal gefaßten Meinung fest. Nachdem er von Lavoisier's ersten Arbeiten an sich gegen die von diesem aufgestellten Ansichten ausgesprochen hatte, unterließ er selbst noch nach seiner Auswanderung, in hohem Alter, nicht, die Phlogistontheorie zu vertheidigen; aus seiner Zurückgezogenheit in Amerika richtete er 1796 seine Considerations on the doctrine of phlogiston and the composition of water »an die noch lebenden Verfasser der Antworten an Kirwan«. Wohl fühlte er damals, daß in der öffentlichen Meinung die Phlogistontheorie aufgegeben war; unter den vielen berühmten Chemikern der damaligen Zeit konnte er als Anhänger seiner Ansichten nur Crell*), Westrumb und J. F. Gmelin aus Deutschland, Keir und einige andere weniger bekannte Chemiker aus England nennen; zu diesen kamen noch De la Metherie, Sage und Baumé in Frankreich, und auch von diesem Häufchen dem Phlogiston treu Gebliebener gingen bald einige zu der andern Theorie über. Was Priestley wollte, war, daß die Vertreter des antiphlogistischen Systems nicht im Gefühl ihres Sieges alle Einwürfe, die man ihnen noch machen könne, ignoriren sollten. »Behandelt mich nicht nach Art Robespierre's,« sagte er, »ertragt mit Geduld eine chemische Vendée. Antwortet mir, überzeugt mich und mißbraucht eure Gewalt nicht.« Aber ehe noch die Gelehrten, an welche diese Aufforderung gerichtet war, ihr entsprachen, beantwor-

*) Lorenz von Crell war geboren 1744 zu Helmstädt; längere Zeit wirkte er als Bergrath und Professor an der Universität seiner Vaterstadt; er starb zu Göttingen 1816. Ausgezeichnet viel für die Verbreitung chemischer Kenntnisse in Deutschland leistete er durch seine journalistische Thätigkeit; nicht nur die neueren Entdeckungen (unter welchen er jedoch die antiphlogistische Theorie beharrlich bestritt), sondern auch die älteren besseren chemischen Abhandlungen, welche in den Schriften gelehrter Gesellschaften zerstreut standen, theilte er mit großem Fleiße mit. Von ihm herausgegeben wurden: »Chemisches Journal« (6 Thle. 1778—1781); »die neuesten Entdeckungen in der Chemie« (13 Theile. 1781—1784); »Chemisches Archiv« (2 Theile. 1783); »Neues chemisches Archiv« (8 Bde. 1783—1791); »Neuestes chemisches Archiv« (1798); »Chemische Annalen« (40 Bde. 1784—1803); »Beiträge zu den chemischen Annalen« (6 Thle. 1785—1799); »Auswahl vorzüglicher Abhandlungen aus den französischen Annalen der Chemie« (1801). Auch viele selbstständige Werke machte Crell in Deutschland durch Uebersetzungen heimisch; durch ihn wurden Kirwan's Schriften, Black's Vorlesungen über Chemie, Crawford's Untersuchungen über die Wärme u. a. bei uns bekannt.

Digitized by Google

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Prieſtley.

tete ſchon Adet, damals franzöſiſcher Geſandter in Nordamerika, die Einwürfe von Prieſtley, und die Pariſer Chemiker brauchten, ſtatt einer Vertheidigung ihrer Anſichten, nur einen Bericht über Prieſtley's und Adet's Schriften zu geben, welcher 1798 von Berthollet und Fourcroy dem Nationalinſtitut erſtattet wurde. Er war mit vieler Courtoiſie abgefaßt; man war ſeiner Sache ſicher, und während früher die Gegner der antiphlogiſtiſchen Theorie oft großartiger abgefertigt worden waren, verfuhr man jetzt glimpflich mit dem letzten Vertheidiger der Phlogiſtontheorie und bezeichnete dieſe, da die Sache als abgemacht betrachtet werden konnte, nur als eine doctrine un peu chancelante. Dieſe Beantwortungen befriedigten Prieſtley nicht; eine neue Schrift von ihm: the doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, erſchien 1800; er ſagte hier, das gegen ihn Vorgetragene habe ihn noch nicht überführt, doch habe er darauf in der neuen Schrift Rückſicht genommen, er wünſche aber den Franzoſen, daß ihre politiſche Revolution von feſterer Dauer ſein möge, als es von ihrer chemiſchen zu erwarten ſei. Die Gründe, welche er in dieſen beiden Arbeiten für das Phlogiſton geltend zu machen ſuchte, beziehen ſich hauptſächlich auf die Hervorbringung einer brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerſchlag. Gegen die antiphlogiſtiſche Theorie warf er ein, daß nach ihr unter dieſen Umſtänden nur Kohlenſäure entſtehen dürfe; er ſelbſt erklärte die Bildung des brennbaren Gaſes aus der Einwirkung des ſeiner Meinung nach in den Oxyden enthaltenen Waſſers auf die Kohle, wo phlogiſtiſirtes Waſſer (Waſſerſtoff) als brennbare Luft entwickelt werde (vergl. Kohlenoxyd); die Zuſammenſetzung des Waſſers erkannte er nicht an, geſtützt darauf, daß ſich hier immer Salpeterſäure (von beigemengtem Stickgas) bilde, welche er als das Hauptproduct des Verbrennens von Waſſerſtoffgas in Sauerſtoff betrachtete (vergl. Waſſer). — Zum letzten Male ſprach ſich Prieſtley zu Gunſten des Phlogiſtons 1802 in einer engliſchen Zeitſchrift, dem Monthly Magazine, aus, und ſo kann man wohl ſagen, daß er die Stahl'ſche Theorie, wiewohl vergeblich, doch raſtlos bis zu ſeinem Tode (1804) vertheidigt hat.

Sturz der phlogiſtiſchen Theorie.

Es trat inzwiſchen wirklich ein, was einer der erſten Anhänger Lavoiſier's in England, Lubbock, ſchon 1784 in ſeiner Dissertatio de Principio sorbili seu communi mutationum chemicarum causa geurtheilt und vorausgeſagt hatte: Sequentem, maximi in chemia momenti, conclusionem stabilire liceat. Quod nullum a corpore combustibili, comburendo,

Digitized by Google

aufugiat principium; quod nullum, quale perhibitum fuerit Phlogiston, in natura existat; quod Phlogiston mera sit contemplatio, mera qualitas, quae, si nunquam vixisset Stahlius, ipsa vitam fortasse nunquam, nunquam corporis dotes et honores fuerit assecuta. Sed quamvis hoc principium, hoc instrumentum, quod chemiae et chemicis, ob universum suum imperium, adeo commodum fuerit, falsum, et meram contemplationem, esse demonstretur; quamvis eadem haec contemplatio omnia in chemia confuderit, et rebus, aliter satis perspicuis, multum obscuri intulerit; tamen eandem, quae tam distinctis, tam apte ementitis fuco coloribus, veritatis ipsius speciem potis fuerit aemulari, sero nunc demum morti cedere, sine admiratione, nedum dolore, quis possit? Pace dulci quiescat, et longa et aeterna oblivionis nocte decenter et silenter reponatur. Dieses Urtheil ist übrigens zu hart, was den Werth, den die Phlogistontheorie für ihre Zeit hatte, betrifft; in dem ersten Theile, Seite 264 ff., habe ich schon besprochen, wie fördernd die Aufstellung dieser Theorie der Ausbildung unserer Wissenschaft gewesen ist, wie sie ein nothwendiges Zwischenglied war, vermittelst dessen man von den früheren noch irrigeren Meinungen zu einem richtigeren Verständniß der Verbrennung und Verkalkung gelangte.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Allgemein angenommen wurde also jetzt, daß die Metalle chemisch unzerlegbare Körper sind, daß Verkalkung Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff ist; daß die Verbrennung in der Verbindung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff bestehe, und daß die Feuererscheinung dabei auf dem Freiwerden latenter Wärme aus dem Sauerstoffgas beruhe. Wir wollen jetzt noch Einiges darüber angeben, wie sich die Kenntnisse über diese einzelnen Ansichten seit Lavoisier erweiterten und berichtigten.

Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie.

Lavoisier begnügte sich nicht damit, die qualitative Constitution der Metalloxyde festzustellen, sondern er suchte auch ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln. In Bezug hierauf stellte er nur wenige eigene Versuche an; er benutzte vielmehr die Resultate von Bergman's Versuchen über die Metallfällungen, von denen wir Seite 143 f. gesprochen haben, und rechnete sie nach seinen Ansichten um. Bergman's Meinung, die Menge des fällenden und des gefällten Metalls enthalten eine gleiche Quantität Phlogiston, ging nach Lavoisier's System in den Satz über, daß die Menge des fällenden und des gefällten Metalls gleich viel Sauerstoff be-

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

Digitized by Google

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

dürfen, um mit ihm vereinigt sich in Säuren lösen zu können. Indem also Lavoisier aus Bergman's Versuchen berechnete, wie viel von den verschiedenen Metallen mit einer gleichen Quantität Sauerstoff sich zu Oxyden vereinigen, also den relativen Sauerstoffgehalt der verschiedenen Oxyde ermittelte, und indem er weiter für Ein Oxyd, das Quecksilberoxyd, den absoluten Sauerstoffgehalt bestimmte, konnte er 1785 die Aufstellung einer Tabelle für die Zusammensetzung der Oxyde versuchen. Doch berücksichtigte er dabei, daß ein Metall manchmal sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu vereinigen fähig ist, daß das Eisen z. B. in Schwefelsäure aufgelöst mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als wenn man es in Sauerstoffgas verbrennt; deßhalb gab er für mehrere Metalle verschiedene Quantitäten Sauerstoff an, die ihnen zutreten können. Von seinen Bestimmungen will ich hier einige mittheilen, welche auf Oxyde gehen, für die eine Vergleichung mit unserer jetzigen Kenntniß der Zusammensetzung statthaft ist; für mehrere von ihm angegebene Metalle läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der jetzt davon bekannten Oxydationsstufen mit den von ihm gemeinten zu vergleichen sei. Ich füge die richtige Zusammensetzung zur Würdigung seiner Bestimmungen bei.

Es verbinden sich 100 Theile Metall mit Sauerstoff

	nach Lavoisier:		
Eisen	27	29,5	(Oxydul)
	37	39,3	(Oxyd-oxydul)
Kupfer	16	12,6	(Oxydul)
	36	25,3	(Oxyd)
Zink	19	24,8	
Zinn	14	13,6	(Oxydul)
	23,5	27,2	(Oxyd)
Silber	10,8	7,4	
Wismuth	9,6	11,3	
Quecksilber	8,0	7,7	
Blei	4,47	7,7	(Oxyd)
	14,19	10,3	(Mennige)

Diese ersten Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung von Oxyden wurden bald erweitert, und directere Bestimmungen ausgeführt. Doch war es erst Proust, welcher mit der Erkenntniß der constanten Proportionen die Gewichtsverhältnisse der Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff genauer feststellte (vergl. II. Theil, Seite 368).

Digitized by Google

Die Anſicht, daß die Metalle chemiſch einfache Körper ſeien, erhielt ſich ſeit Lavoiſier, und nur ſelten tauchten Ideen auf, nach welchen ihre Zuſammengeſetztheit wahrſcheinlicher wäre. Gay-Luſſac's und Thénard's Meinung (1808), daß die Alkalimetalle Waſſerſtoffverbindungen ſeien, erweckten in mehreren Chemikern wieder die Anſicht, es ſei doch möglich, daß alle Metalle Waſſerſtoffverbindungen ſeien, und daß ihr Waſſerſtoffgehalt ſich als Gehalt an Phlogiſton deuten laſſe; die Alkalimetalle wären hiernach Verbindungen der Alkalien mit Waſſerſtoff (Phlogiſton), welcher durch Waſſer ausgetrieben würde; die Metalle wären Verbindungen von Metallkalken mit Waſſerſtoff; dieſer vereinigte ſich bei der Verkalkung mit Sauerſtoff zu Waſſer, welches mit dem Metall verbunden bliebe, und es als Oxyd erſcheinen ließe; Cavendiſh's Anſicht (Seite 157) wäre gerechtfertigt. H. Davy ſelbſt verwarf dieſe phlogiſtiſche Anſchauungsweiſe nicht unbedingt; in einer ſpäteren Note zu der Vorleſung, in welcher er 1807 die Entdeckung der Alkalimetalle veröffentlichte, ſagte er: »Es würde ſich unſtreitig eine chemiſche Theorie vertheidigen laſſen, welche annähme, daß die Metalle aus unbekannten Baſen und aus der im Waſſerſtoff befindlichen Materie beſtehen, und daß Metalloxyde, Alkalien und Säuren Zuſammenſetzungen ſolcher Baſen mit Waſſer ſind. In dieſer Theorie würde man aber mehr unbekannte Principien als in der allgemein herrſchenden annehmen müſſen, und ſie würde minder klar und minder elegant ſein. Als ich bei meinen erſten Verſuchen über die Deſtillation der Baſis von Kali« (wo Feuchtigkeit zugegen war, und Oxydation ſtattfand) »ſtets Waſſerſtoffgas ſich entwickeln ſah, wurde ich veranlaßt, die phlogiſtiſche Hypotheſe mit den neuen Thatſachen zu vergleichen, und ich fand, daß ſie ſich ihnen ohne Schwierigkeit anpaſſen läßt. Genauere Unterſuchungen bewieſen mir indeß in der Folge, daß in den Fällen, in welchen ein brennbares Gas erſcheint, etwas Waſſer oder ein anderer Körper, in welchem man Waſſerſtoff annimmt, gegenwärtig war.« Davy behielt auch Recht gegen Gay-Luſſac und Thénard, welche die phlogiſtiſche Hypotheſe, wie ſie Davy nannte, vertheidigten (vergl. die Geſchichte des Kaliums), und dieſe Letzteren traten ihm 1810 bei. Von jener Zeit an iſt über die Unzerlegbarkeit der eigentlichen Metalle für die jetzigen chemiſchen Hülfsmittel kein Zweifel mehr aufgekommen, und die Zuſammengeſetztheit eines den Metallen ähnlichen Körpers, des Ammoniums, iſt nicht weiter mit Erfolg als Anhaltspunkt zu Schlüſſen über die Conſtitution der Metalle verſucht worden.

Spätere Erinnerungen an die phlogiſtiſche Theorie.

Digitized by Google

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Die von Lavoisier aufgestellte Definition der Verbrennung, daß sie die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff sei, und die Erklärung, welche er über die Entstehung der Feuererscheinung gab, daß sie von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases herrühre, unterlag bald Berichtigungen. Wie noch die Chemiker des 17. Jahrhunderts (vergl. Seite 108) alle Verbrennung als auf Abscheidung des Schwefels beruhend betrachtet hatten: ubi ignis et calor, ibi sulphur, — so betrachteten die Antiphlogistiker zuerst alle Verbrennung als auf Verbindung mit Sauerstoff beruhend, und ihre Meinung konnte ausgedrückt werden: ubi ignis et calor, ibi oxygenium. Man nahm aber bald wahr, daß Körper verbrennen, ohne daß sie sich mit Sauerstoffgas in Berührung befinden. Daß die Metalle bei ihrer Vereinigung mit Schwefel auch ohne Zutritt von Sauerstoff eine Feuererscheinung zeigen, bewiesen die holländischen Chemiker Deiman, Paets van Troostwyck, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh 1793. Die Feuererscheinung, welche Bittererde mit Schwefelsäure zeigt, ohne daß dabei eine Oxygenation stattfindet, hatte Westrumb schon 1784 bemerkt. Die Verbrennung, welche viele Metalle in Chlorgas zeigen, entdeckte derselbe 1789, und nachdem das Chlor seit 1810 als sauerstofffrei erkannt wurde, war damit ein neuer Beweis gegen die Richtigkeit der Lavoisier'schen Definition der Verbrennung gewonnen. So wurden noch mehr Beispiele bekannt, welche darthaten, daß Verbrennung nicht ausschließlich die Vereinigung mit Sauerstoff begleitet, sondern daß sie bei der Verbindung auch anderer Körper, welche große Affinität zu einander haben, stattfinden kann, und schon 1803 erklärte Berthollet in seiner Statique chymique: Si le dégagement de la lumière ne diffère de l'élimination du calorique que par les circonstances de l'émission, on ne doit pas être surpris qu'il puisse être dû à des causes très-différentes; sa source la plus ordinaire est la combinaison de l'oxygène avec quelque substance inflammable, mais d'autres combinaisons et la compression même d'une substance peuvent la produire; il suffit qu'il se fasse sous certaines conditions un changement dans la proportion du calorique d'un corps ou d'un système de corps. — Aber auch die Ansicht wurde bald berichtigt, die Hitze bei der Verbrennung stamme von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases, oder allgemein davon, daß die specifische Wärme des Verbrennungsproductes geringer sei, als die seiner Bestandtheile im unver-

Digitized by Google

bundenen Zuſtande. Die genaueren Verſuche über die ſpecifiſche Wärme der Gasarten und der Dämpfe, über welche zu berichten der Geſchichte der Phyſik zuſteht, haben das Irrige dieſer Anſicht dargethan; eine beſſere Erklärung der Licht- und Wärmeerſcheinung, die bei der Verbrennung auftritt, verſuchte man in den elektrochemiſchen Theorien, welche in ihrer Aufſtellung durch H. Davy und Berzelius bereits im II. Theil, Seite 334 ff., beſprochen wurden, wohin ich zurückverweiſe.

Berichtigung der Lavoiſier'ſchen Anſicht über die Verbrennung.

Mit der ſchärferen Beſtimmung, welche Körper als einfache zu betrachten ſeien, und mit der Wahrnehmung, daß die verſchiedenartigſten Körper eine Feuererſcheinung bei ihrer Verbindung zeigen können, trat immer mehr die Anſicht zurück, daß alle verbrennlichen Körper dieſe gemeinſame Eigenſchaft dem gemeinſamen Gehalt an Einem ponderablen Beſtandtheil verdanken. Noch in dem erſten Decennium dieſes Jahrhunderts machte man Hypotheſen über die Möglichkeit, daß in allen verbrennlichen Subſtanzen Waſſerſtoff enthalten ſei; Davy's Anſicht darüber habe ich vorhin (Seite 167) mitgetheilt; van Mons ſprach ſich geradezu dafür aus, auch Döbereiner ſchien ſich, vorſichtiger, dazu hinzuneigen. Dieſe Hypotheſen haben ſich nicht beſtätigt, doch aber iſt die Anſicht noch immer vorherrſchend, in dem Gehalt an Einem Princip, wenn auch nicht an Einem wägbaren Beſtandtheil, ſei die Verbrennlichkeit begründet; elektropoſitive Elektricität nimmt man in allen den Subſtanzen an, die vorzugsweiſe als verbrennliche bezeichnet werden. Dieſe Annahme iſt, bis jetzt, das letzte Reſultat, das aus einer Anſchauungsweiſe hervorgeht, welche ſeit tauſend Jahren in der Chemie herrſcht, welche bald allein die Erklärungen bedingte, und die Phlogiſtontheorie hervorrief, bald vor anderen Unterſuchungsweiſen zurücktrat: daß nämlich Körper, welche dieſelben Erſcheinungen hervorbringen können, wahrſcheinlich Einen gemeinſamen wägbaren Beſtandtheil, oder doch Ein gemeinſames unwägbares Princip, enthalten.

Kurze Zuſammenſtellung der verſchiedenen Anſichten.

Wir haben in dem Vorhergehenden Alles zuſammengeſtellt, was mit der hiſtoriſchen Betrachtung der Anſichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung im nothwendigſten Zuſammenhange ſteht. Um die Entwicklung einzelner Lehren vollſtändiger einzuſehen, ſind die Abſchnitte über einige Gegenſtände (Sauerſtoff z. B., Waſſer u. a.) noch zu vergleichen,

Digitized by Google

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

deren Geschichte hier schon ausführlicher zu entwickeln der übersichtlichen Darstellung noch mehr Hindernisse in den Weg gelegt hätte, als aus der Menge und der Verschiedenheit von Material, das hier nothwendig Berücksichtigung finden mußte, ohnehin schon hervorgehen. So verschieden sind in der That die Gegenstände, deren Bearbeitung zur Ausbildung unserer jetzigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung wesentlich beitrug, daß zur Erlangung eines klaren Ueberblickes über die früher gehegten Meinungen und ihren Zusammenhang unter einander eine kurze Rückerinnerung an das, was wir eben zusammenstellten, nothwendig erscheint.

Ueber die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Meinungen über die Verbrennung und das Feuer erinnerten wir zuerst daran, daß bei den Alten dieser Vorgang als eine Abscheidung der elementaren Feuermaterie betrachtet worden zu sein scheint (Seite 102). Die damit gegebene Idee, daß das Feuer etwas Substantielles sei, bleibt nun lange bei den Alchemisten und den Chemikern; von diesen wird die Ansicht aufgestellt, in den analogen verbrennlichen Körpern sei ein gemeinsames Princip der Verbrennlichkeit enthalten, und zwar in den Metallen Schwefel (zuerst bei Geber, Seite 104), in dem Schwefel und ähnlichen Stoffen ein Bestandtheil, welcher als oleum oder pinguetudo bezeichnet wurde (Seite 106 ff.). Auf der Abscheidung dieses Principes, nahm man an, beruhe die Verbrennung. — Die Ansicht, daß die Verbrennung in einer Abscheidung des in der verbrennlichen Substanz enthaltenen Schwefels bestehe, bekämpfte Kunkel (Seite 108), und auch Becher, welcher zuerst in allen verbrennlichen Stoffen, den metallischen und den nicht metallischen, ein und dasselbe Princip der Verbrennlichkeit annahm und als terra pinguis bezeichnete (Seite 108). Kunkel ging auch von der Annahme ab, daß das Feuer etwas Substantielles sei, was zu derselben Zeit ungefähr auch van Helmont (Seite 124) und Newton (Seite 125) bestritten. Becher betrachtete die Verbrennung nur als einen Zustand der feinsten Zertheilung (Seite 108), legte aber doch der Feuermaterie Gewicht bei (Seite 121), und betrachtete sie also als etwas Körperliches, wie dies auch Boyle (Seite 122), N. Lemery (Seite 123) und Homberg (Seite 124) thäten. — Stahl betrachtete die Feuererscheinung bei der Verbrennung als einen bloßen Bewegungszustand des sich ausscheidenden Phlogistons, welches er nicht für identisch mit der Feuermaterie hielt (Seite 138 und 112), und auch Boerhave erklärte

Digitized by Google

die Feuererscheinung nur aus der durch die zum verbrennenden Körper hinzuströmende Luft hervorgebrachten starken Bewegung der kleinsten Theilchen des ersteren (Seite 139). Die Ansicht, daß die Verbrennung auf Abscheidung des Phlogistons beruhe, erhielt sich bis gegen 1780; und die schon lange erkannte Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung (Seite 130 ff.) wurde als eine nur passive angesehen, insofern die Luft das entweichende Phlogiston aufnehme (Seite 137 f. und 140); Hooke's und Mayow's (Seite 133 f.) früher geäußerte Ansichten, daß ein Theil der Luft bei der Verbrennung besonders thätig sei und sich dabei mit dem verbrennlichen Körper verbinde, blieben unbeachtet. Von 1772 an suchte Lavoisier zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerstoff bestehe (Seite 144 ff.), und leugnete die Existenz des Phlogistons. Viele Chemiker indeß betrachteten noch die Abscheidung dieses Körpers — welchen einige auch wieder für identisch mit der Feuermaterie (Seite 142) und andere zwar für substantiell, aber negativ schwer (Seite 148 ff.) hielten — als die Ursache der Verbrennung, und stellten viele sich widersprechende Ansichten auf (Seite 155 ff.), bis trotz heftiger Vertheidigung der phlogistischen Lehre (Seite 146 ff. und 161 ff.) die Lavoisier'schen Ansichten allgemein angenommen wurden, wonach die Verbrennung in der Verbindung mit Sauerstoffgas besteht, und die Feuererscheinung durch die dabei freiwerdende latente Wärme dieses Gases hervorgebracht wird. Daß Lavoisier's Definition der Verbrennung nicht ganz richtig sei, ging bald daraus hervor, daß man Verbrennungen constatirte, wobei Sauerstoff nicht mitwirkt (Seite 168), und an die Stelle der antiphlogistischen Erklärungsweise der Verbrennung trat die elektrochemische (Seite 169).

Ueber die Verbrennung und das Feuer

Hinsichtlich der Metalle betrachteten wir zuerst das allmälige Bekanntwerden derselben (Seite 91 f.) und die vermeintliche Darstellung neuer Metalle (Seite 92 f.), den Grund ihrer Benennung (Seite 93), wie man sie definirte (Seite 94) und eintheilte (Seite 94 ff.). Sodann untersuchten wir die Ansichten über ihre Erzeugung und Zusammensetzung. Daß die Metalle sich noch stets bilden, scheinen die Römer schon geglaubt zu haben (Seite 97), und vertheidigten Tachenius und Becher (Seite 110); Stahl bestritt es bereits mit Erfolg (Seite 114). In Bezug auf die Zusammensetzung der Metalle nahm Geber Schwefel und Queck-

Ueber die Metalle

Digitized by Google

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Metalle.

silber als ihre Bestandtheile an (Seite 97 f.), worin ihm alle Chemiker bis zum 14. Jahrhundert folgen (Seite 99), während die des 15. und 16. noch außerdem Salz als Bestandtheil der Metalle betrachten (Seite 99 f.); daß Quecksilber in ihnen enthalten sei (welche Annahme sich nicht vor Geber zurückverfolgen läßt, Seite 98) und sich aus ihnen gewinnen lasse, wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts von vielen Chemikern angenommen (Seite 100 ff.). Boyle bestritt die Zusammensetzung der Metalle aus Quecksilber, Schwefel und Salz (Seite 100), und Kunkel, daß Schwefel in ihnen enthalten sei (Seite 108); Becher stellte die Ansicht auf, daß sie aus verschiedenen einfachen Erden bestehen, deren eine bei der Verkalkung abgeschieden werde, bezeichnete diese Bestandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Quecksilber und Salz oder Erde (Seite 109 f.). Stahl gründete sodann die lange herrschend gebliebene Theorie, daß die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiston bestehen (Seite 111 ff.). Abweichende Meinungen über diesen Gegenstand äußerten Fr. Hoffmann (Seite 115 f.) und Boerhave (Seite 116 f.), aber Stahl's Lehre wurde die allgemein angenommene; den Zustand ihrer weitesten Ausbildung erlangte sie um 1770 (Seite 141 ff.). Sie wurde durch Lavoisier gestürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete (Seite 146), und dessen Meinung gegen die der letzten Phlogistiker die Oberhand behielt, welche Wasserstoff, der mit Phlogiston identisch sei, in den Metallen nachweisen wollten (Seite 153 f. und 161 ff.). Spätere Versuche, einzelne Metalle als Wasserstoffverbindungen zu betrachten (Seite 167 und 169), blieben ohne Einfluß auf die Wissenschaft.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Die Oxyde oder Metallkalke erkannte man schon früh als Körper, welche den gewöhnlichen Verbrennungsproducten analog seien (Seite 103). Die Ansicht, die Verkalkung beruhe auf einer Zersetzung des Metalls, darauf, daß sich etwas aus dem Metall ausscheide, findet sich schon bei den Alten (Seite 104); Geber lehrte namentlich, sie beruhe auf der Verjagung des schwefligen Principes der Metalle oder ihrer Feuchtigkeit (Seite 104), worin ihm die Chemiker bis zu Libavius beistimmen (Seite 105 f.). Auch nach Becher sollte die Verkalkung auf der Abscheidung des brennbaren Bestandtheils der Metalle beruhen (Seite 108 f.), worauf Stahl die Metallkalke als eigenthümliche erdige Körper betrachtete, welche, mit Phlogiston verbunden, die Metalle constituiren (Seite 111 ff.). Fr. Hoffmann im Gegentheil sah die Verkalkung an als eine Vereinigung der Metalle mit einem sauren

Digitized by Google

Wesen (Seite 115 f.), und Boerhave leugnete, daß in den Metallen erd- artige Bestandtheile enthalten seien (Seite 117). Doch blieb Stahl's Ansicht herrschend, daß Verkalkung Abscheidung des Phlogistons aus den Metallen sei; verschiedene Meinungen aber bildeten sich aus, in was der Unterschied der Metallkalke unter sich begründet sei (Seite 142 f.). — Früher waren indeß schon viele Beobachtungen über eine Erscheinung gemacht worden, deren nähere Untersuchung später Stahl's Theorie stürzte. Geber schon und viele Chemiker nach ihm hatten die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beobachtet, und dafür verschiedene Erklärungen gegeben (Seite 119 f.), unter welchen die Ansicht, daß ponderable Feuermaterie sich dabei mit den Kalken verbinde, bedeutende Autoritäten, wie Becher, Boyle, Lemery u. A., für sich erhielt (Seite 121 ff.). Stahl erklärte die Erscheinung gar nicht, ob er sie gleich wohl kannte (Seite 126 f.), und nach ihm häuften sich wieder die verschiedenartigsten Ansichten über ihre Ursache (Seite 127 ff.). Daß diese Gewichtszunahme durch die Absorption von Luft verursacht werde, bewies schon Rey (Seite 131 ff.) und später Mayow, ohne daß dies jedoch anerkannt wurde, obgleich auch Boyle's Versuche (Seite 136 f.) und später Hales', Beccaria's (Seite 140) und Priestley's (Seite 144) Versuche darauf hinwiesen. Erst durch Lavoisier wurde außer Zweifel gesetzt, daß die Verkalkung in einer Verbindung der Metalle mit Sauerstoff besteht (Seite 145 f.), was auch aus Scheele's Versuchen hervorging (Seite 146); Lavoisier zuerst suchte auch die quantitative Zusammensetzung der Oxyde zu ermitteln (Seite 165 f.). Die Discussion über diesen Gegenstand, ob Verkalkung in der Aufnahme von Sauerstoff oder in der Abscheidung von Phlogiston bestehe, fällt mit der über die Existenz des Phlogistons zusammen.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Auf die Verkalkung der Metalle durch Säuren wurde zuerst von den Alchemisten aufmerksam gemacht (Seite 152); Bergman bewies, daß sich alle Metalle nur als Kalke mit den Säuren verbinden (Seite 79 f.), und daß sie aus diesen Auflösungen durch Alkalien meist als Hydrate gefällt werden.

Die Untersuchungen über das Phlogiston führten uns zurück in die frühesten Zeiten, wo man bereits ein besonderes Princip der Verbrennlichkeit, was mit der Feuermaterie selbst identisch sei, in den verbrennlichen Körpern annahm (Seite 102). Dieses Princip bezeichnete man später als Schwefel in den Metallen (Seite 104 ff.), als Fettigkeit in anderen verbrennlichen Körpern (Seite 106 ff.). Die erstere Ausdrucksweise wurde besonders allgemein,

Ueber das Phlogiston.

Digitized by Google

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über das Phlogiston.

so daß man jeden verbrennlichen Körper als einen schwefelhaltigen betrachtete, was Kunkel bestritt (Seite 108). Becher nahm zuerst in allen verbrennlichen Dingen einen und denselben Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit an (Seite 108 f.), und Stahl bestimmte diesen genauer unter der Bezeichnung Phlogiston (Seite 112). Stahl's Theorie wurde bald angenommen (Seite 114), obgleich einige Naturforscher, und namentlich Buffon (Seite 118), sich gegen die Voraussetzung eines als Phlogiston zu benennenden Elements erklärten; und für so begründet wurde die Existenz des Phlogistons angesehen, daß Bergman sogar den Gehalt der verschiedenen Metalle an ihm ermitteln zu können glaubte (Seite 143 f.). Der Glauben an die Existenz des Phlogistons wurde erschüttert, als Bayen fand, daß gewisse Metallkalke ohne irgend einen Zusatz reducirt werden können (Seite 145 f.), da doch die Anhänger des Phlogistons die Reduction nur als eine Verbindung des Metallkalkes mit Phlogiston betrachteten; und vollkommen widerlegt wurde er durch die genauere Beachtung des Umstandes, daß ein Körper in allen Fällen schwerer wird, wo er nach der Meinung der Phlogistiker Phlogiston verlieren soll. Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen einige Chemiker an, das Phlogiston habe eine negative Schwere; auch diese Annahme leitete sich von früheren philosophischen und scholastischen Lehren her, und wurde erst nach längerem Streite widerlegt (Seite 148 bis 151). Andere Phlogistiker suchten den Vorwurf zu entkräften, daß man das Phlogiston nur voraussetze, aber nicht durch directe Darstellung nachweisen könne, und suchten es in bestimmten Substanzen zu finden (Seite 151 ff.), wo namentlich die Ansicht vertheidigt wurde, das Phlogiston sei mit dem Wasserstoff identisch. Diese Lehre, von Cavendish und Kirwan (Seite 153) aufgestellt, wurde besonders von dem Letztern und von Priestley verfochten (Seite 161 ff.). Lavoisier's Ansicht, daß das Phlogiston nicht existire und seine Annahme unrichtig sei, wurde zwar von Stahl's Anhängern heftig bekämpft (Seite 146 ff.), und die Phlogistontheorie selbst sehr verschiedenartig abgeändert, um sie mit den neueren Entdeckungen in Einklang zu bringen (Seite 155 ff.), allein das antiphlogistische System behielt, Kirwan's und Priestley's hartnäckiger Vertheidigung (Seite 161 ff.) ungeachtet, die Oberhand (Seite 160 und 164), und in unserem Jahrhundert sind nur selten Ansichten ausgesprochen worden, welche an die Annahme des Phlogistons noch erinnern.

Digitized by Google

Gaſe; atmoſphäriſche Luft; Sauerſtoff; Stickſtoff.

Die genauere Unterſuchung der atmoſphäriſchen Luft, die Unterſcheidung anderer Gasarten von ihr und das Studium ihrer Eigenſchaften haben eigentlich der Chemie ihren jetzigen Charakter gegeben; diejenige Richtung in der Chemie, welche das jetzige Zeitalter einleitete, wurde als die pneumatiſche unterſchieden, weil der Umſturz der Phlogiſtontheorie, die Geltendmachung des antiphlogiſtiſchen Syſtems, außer auf der Berückſichtigung der Quantitätsverhältniſſe bei den chemiſchen Proceſſen, vorzüglich auf der genaueren Erkenntniß der Gasarten beruhte. Einleitung.

Sehr ſpät erſt wurden die Gaſe Gegenſtand genauerer Forſchung, und lange dauerte es, bis man nur an die Exiſtenz von Gaſen, die von der gemeinen Luft weſentlich verſchieden ſeien, glaubte; lange Zeit gaben die Metalle und ihre Verbindungen die hauptſächlichſten Gegenſtände ab, an welchen chemiſche Unterſuchungen angeſtellt wurden, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts das Studium der verſchiedenen Gasarten die allgemeine Aufmerkſamkeit der Chemiker auf ſich zog, wo denn auch in kurzer Zeit eine große Menge derſelben entdeckt und die wichtigſten unter ihnen bald ihrer chemiſchen Natur nach genauer erkannt wurden.

Sehr dürftig war die Kenntniß der luftförmigen Körper in älterer Zeit. — Vielen Philoſophen galt ſchon vor Plinius die Luft, wie auch das Feuer, als ein leichtes Element, welches den damaligen Begriffen gemäß nach oben ſtrebe, während die Erde und das Waſſer ſchwere Elemente ſeien, d. h. ein Beſtreben haben, ſich nach unten hin zu bewegen. Doch nahm Kenntniſſe der Alten über luftförmige Körper.

Digitized by Google

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

man an, die Luft könne an der Bildung von Körpern Antheil nehmen, in ihre Mischung eingehen. Während aber nach diesen Ansichten Viele der Luft die Schwere absprachen, scheinen Andere aus derselben Zeit sie als schwer, als einen Druck nach unten ausübend, betrachtet zu haben; so wenigstens scheint schon Vitruvius das Aufwärtssteigen des Wassers in Pumpen zu erklären. Was die chemischen Eigenschaften der gasartigen Körper angeht, so liegt hierüber aus jener frühen Zeit wenig vor; daß die Luft zur Unterhaltung des Feuers nothwendig ist, war erkannt; daß luftartige Stoffe von denen der gemeinen Luft verschiedene Eigenschaften haben können, hatte man gleichfalls bemerkt; so spricht Plinius davon, daß an manchen Orten erstickende, an anderen brennbare Luftarten aus der Erde aufsteigen.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Die Kenntniß der Gasarten machte in den folgenden Jahrhunderten nur geringe Fortschritte. Was die Araber darüber wußten, ist uns wieder zweifelhaft, da den späteren lateinischen Uebersetzungen ihrer Schriften, was die Bedeutung einzelner Ausdrücke angeht, sehr zu mißtrauen ist. Bei den Abendländern wird von dem 14. bis 17. Jahrhundert jedes Gas meist als spiritus oder flatus bezeichnet; der erstere Ausdruck findet sich in gleicher Bedeutung bei Plinius, wo die aus der Erde aufsteigenden erstickenden Gasarten als spiritus letales bezeichnet werden. Wenn die Uebersetzer des Geber im 16. Jahrhundert des Arabers Begriff durch dieses Wort richtig wiedergegeben haben, so will es fast scheinen, als ob dieser schon über gasartige Körper einige Kenntniß gehabt habe. In dem Eingange zu der Summa perfectionis magisterii spricht er von den Chemikern, in welch verschiedener Weise und aus wie verschiedenen Körpern diese das Mittel zur Metallveredlung darzustellen versuchten, und auch de supponentibus, in spiritibus artem fore. Er sagt hier: Sunt et alii nitentes sese in experientiis, spiritus in corporibus figere, sed eisdem delusio similiter angarias attulit et desperationem, et coacti sunt ex ea hanc scientiam non esse credere, et contra eam arguere. Est enim turbationis illorum causa, atque sedulitas, quoniam in infusione corporum spiritus ita dimittunt, nec eis adhaerent, imo asperitate ignis aufugiunt. — — Accidit similiter et quandoque delusio, quia et secum corpora ignem effugiunt, et hoc est, cum non fixi spiritus corporum profundo inseparabiliter adhaeserunt, quoniam volatilis summa superat summam fixi. — — Tota illorum probatio haec est: Si corpora vultis con-

Digitized by Google

vertere, tunc si per aliquam medicinam fieri hoc sit possibile, per spiritus ipsos fieri necesse est; sed ipsos non fixos corporibus utiliter adhaerere non est possibile; immo fugiunt et immunda relinquunt illa. Ipsos autem fixos non est possibile ingredi, cum terra facti sunt, quae non infunditur, et tamen inclusi corporibus fixi apparent, non tamen sunt. Aut ab eis recedunt ipsis manentibus, aut ambo simul confugiunt. Solche Stellen scheinen am verständlichsten zu werden, wenn man unter Spiritus Gas versteht, wie man dies auch gethan hat, allein diese Auslegung ist nothwendig ohne Einsicht in die arabischen Schriften sehr unsicher, da darunter auch Säuren oder ähnliche Körper verstanden sein können. Solche Stellen finden sich indeß bei Geber noch öfters; so z. B. sagt er in derselben Schrift, wo von der Sublimation die Rede ist: Inventio vasis aludelis est ut fingatur vas de vitro spissum, de alia enim materia non valeret, nisi forte similis esset substantiae cum vitro; solum enim vitrum et sibi simile, cum poris careat, potens est spiritus tenere ne fugiant et exterminentur ab igne.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Bei den abendländischen Alchemisten findet sich nur wenig, was für die Geschichte der Kenntnisse über die Gase im Allgemeinen von Interesse wäre; doch herrschte schon frühe die Ansicht, von der gemeinen Luft in ihren Eigenschaften abweichende luftförmige Körper seien nicht wesentlich von derselben verschieden, sondern nur in Folge von Beimischungen. Solche luftförmige Körper stellte man zwar damals noch nicht künstlich dar, allein man beachtete doch die natürlich vorkommenden, und die Eintheilung der Gasarten in zweierlei Hinsicht, in athembare und nicht athembare, und in entzündliche und nicht entzündliche, kam damals in Aufnahme. Von den in Bergwerken vorkommenden Gasarten unterscheidet Basilius Valentinus, in seinem letzten Testamente, die entzündlichen als Beiwitterung, und die erstickenden als Wettersatz, und diese Eigenschaften beruhen auf gewissen Beimischungen zu der gemeinen Luft; er sagt z. B. »das ist aber wohl zu merken, daß das Wetter darum Wetter heißet, daß es nicht eine lautere Luft ist, wie hier oben bei uns, sondern es führet immer etwas mit sich, das da dicker und dem Menschen schädlicher ist, als die Luft hier oben.«

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

Den bei chemischen Operationen sich bildenden Gasarten wurde wenig Beachtung geschenkt; nahm man auch eine Gasentwicklung wahr, so bezeichnete man diese, ohne weitere Untersuchung, als ein Hervorbrechen von Luft. So erwähnt Paracelsus der Gasentwicklung bei der Auflösung

Digitized by Google

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

von Eisen in Schwefelsäure. Libavius' Kenntniß der Luftarten schränkte sich gleichfalls auf die erstickenden und entzündlichen Grubenwetter ein; aufmerksamer war Turquet de Mayerne, welcher um 1650 in seiner Pharmacopoea die Entzündlichkeit der aus Eisen mit Schwefelsäure sich entwickelnden Luft hervorhob. — Unbeachtet blieben J. Rey's schöne Untersuchungen (1630); er bereits suchte die Ansicht, daß die Luft schwer sei, durch Versuche zu bestätigen, da ein Gefäß, in welches man mit Kraft Luft gepreßt habe, dadurch schwerer werde, und im Gegentheil leichter, wenn aus ihm durch Erhitzen Luft ausgetrieben worden sei; ebenso behauptete er bereits, die Luft könne Verbindungen eingehen, in welchen sie ungemein verdichtet sei, und von ihrem Zutreten leitete er die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle ab (vgl. Seite 131 ff. dieses Theils).

Van Helmont's Untersuchungen.

Genauere Forschungen über die Gase stellte gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts van Helmont an; zu dem, was in Bezug hierauf schon im I. Theile (Seite 121 f.) mitgetheilt wurde, wollen wir hier noch Einiges nachtragen.

Van Helmont unterschied die luftartigen Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften von der gemeinen Luft abweichen, und doch auch keine Dämpfe sind, zuerst als Gase. Diesen Namen gab er in Ermangelung eines andern; paradoxi licentia, in nominis egestate halitum illum (die sich entwickelnde Luft) Gas vocavi, non longe a Chao veterum secretum. Woher das Wort zunächst genommen ist, weiß man nicht; nach Juncker, dem bekannten Schüler Stahl's, soll es aus Gäscht, dem bei der Gährung entstehenden Schaume, abgeleitet seien. — Die Gase hielt van Helmont für Substanzen, welche von der Luft wesentlich verschieden seien; sie seien namentlich dichter, allein sie seien ihrerseits weniger dicht als die eigentlichen Dämpfe. Sat mihi interim, sciri, quod Gas, vapore, fuligine, stillatis oleositatibus longe sit subtilius, quamvis multoties aëre densius. Von den Dämpfen unterscheidet er aber die Gase sehr bestimmt, indem er die letzteren als nicht condensirbar definirt: Gas est spiritus non coagulabilis; er wiederholt dieses Merkmal, wo er von den Gasarten spricht, die er gemeinschaftlich als Gas sylvestre bezeichnet (alle ihm bekannten, welche unentzündbar sind, und die Flamme und das Athmen nicht unterhalten): Gas sylvestre sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile. Auf der Nichtcondensirbarkeit beruht die Eigenschaft der Gase, bei ihrer Entwicklung mit Ueberwindung aller Hinder-

Digitized by Google

nisse sich einen Ausweg zu verschaffen: Gas, vasis incoërcibile, foras in aërem prorumpit; und auch die Wirkung des Schießpulvers beruht darauf: Historiam gas exprimit proxime pulvis tormentarius.

Van Helmont erdachte sich keine Vorrichtung, um die Gase, deren Existenz er beobachtete, aufzufangen und genauer zu studiren. Seine Wahrnehmungen sind deßhalb oft unvollkommen, seine Zusammenfassungen verschiedener Gase unter demselben Namen unrichtig, wie wir dies im I. Theil (Seite 121) bereits bemerkten. Andererseits überraschen seine Angaben auch wieder theilweise durch ihre Richtigkeit, wie aus dem a. a. O. Berichteten hervorgeht und sich bei der Geschichte der einzelnen Gase, der Kohlensäure namentlich, noch besonders ergeben wird. Van Helmont erkannte die hauptsächlichsten Umstände, wo sich besondere Gase bilden; er hebt als solche hervor: die Verbrennung, die Gährung, die Fäulniß, die Einwirkung von Säuren auf Metalle, kalkartige Körper u. a.

Es wurden oben die Angaben van Helmont's zusammengestellt, welche über den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen Aufschluß geben. Es ist hier noch Einiges darüber nachzutragen, weil die Ansichten über den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen für die Geschichte der Erkenntniß der ersteren von Wichtigkeit ist. Van Helmont statuirt einen Unterschied zwischen Luft und Gas, und zwischen Gas und Dampf; er leugnet bestimmt, daß sich die Luft je zu Wasser condensiren könne (vgl. unten über die Verwandlung beider in einander), aber er glaubt, daß Gas in Dampf übergehen könne, und dieser Dampf könne sodann zu Flüssigkeit werden. Die Ausdünstung des kalten Wassers bezeichnet er als Gas, aus warmem Wasser steige Dampf (vapor) auf. Unter letzterem versteht er, was wir Dunst nennen, fein zertheiltes Wasser; der vapor aber geht nach ihm in Gas über, nicht durch die Wärme, sondern durch Kälte; die Wolken sind Dampf, und sie werden zu Gas (der Himmel wird heiter) bei Kälte. Gas kann aber nur wieder zu Wasser werden, wenn es zuvor in Dampf verwandelt war; diese Verwandlung geht in der Atmosphäre vor sich, aber sie würde vielleicht nicht eintreten, wenn nicht noch ein anderes Agens, das Blas coeli oder stellarum, thätig wäre.

Auf diese, nicht immer klaren, Aeußerungen über den Unterschied zwischen Luft, Gas und Dampf folgen später eine Menge von Meinungen, welche die Verhältnisse zwischen diesen Körpern sehr verschieden deuten; noch vor fünfzig Jahren waren nicht wenige Chemiker der Ansicht, alles Gewichtige in den Gasen sei Wasser, alle Gase seien nur veränderte Dämpfe.

Digitized by Google

Das Studium der luftartigen Substanzen gewann ein vermehrtes Interesse, nachdem durch Toricelli (1643) die Schwere der Luft außer Zweifel gesetzt war. Ausgezeichnete Gelehrte begannen jetzt sich mit Untersuchungen über die atmosphärische Luft zu beschäftigen, und im Zusammenhange damit auch mit der Untersuchung anderer Gasarten. Unter ihnen ist vorzüglich

Boyle's Versuche über Gase.

Boyle zu nennen, welcher über die Veränderung der Luft durch Verbrennung schöne Versuche anstellte(vgl. Seite 136 f.); was er über künstlich darzustellende Gasarten wußte, veröffentlichte er vorzüglich 1680 in seiner Abhandlung: Continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects; the second part, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air etc. Was van Helmont Gas genannt hatte, bezeichnete Boyle als factitious air, erkünstelte Luft. Bei seinen Untersuchungen, ob Luft künstlich hervorgebracht werden könne, sammelte er als einer der Ersten ein sich entwickelndes Gas in geschlossenem Raume; um die Möglichkeit einer solchen Hervorbringung zu beweisen, läßt er einen Glaskolben mit verdünnter Schwefelsäure füllen, einige Eisenstücke hineinwerfen, sogleich das Gefäß schließen und mit der Mündung unter der Oberfläche derselben Flüssigkeit in einem andern Gefäß öffnen; bald fülle sich alsdann der Glaskolben ganz mit Luft. Allein obgleich Boyle von der so entwickelten Luftart wußte, daß sie entzündlich ist, findet sich doch nichts in seinen Schriften, wonach er den neuen Körper als wesentlich von der gemeinen Luft verschieden angesehen hätte; dasselbe gilt hinsichtlich seiner Aussprüche über die bei der Gährung oder aus Korallen mit Essig sich entwickelnde Luftart, deren erstickende Eigenschaft er gleichwohl kannte.

Noch andere englische Gelehrten beschäftigten sich damals mit der Aufsammlung und Untersuchung der Gasarten. Boyle lenkte 1664 die Aufmerksamkeit der Londoner Societät auf den luftförmigen Stoff, welcher bei der Auflösung

Wren's Versuche.

von Austerschaalen in Essig sich entwickelt, und bald darauf machte Wren *) den Vorschlag, eine gährende Flüssigkeit in eine Flasche zu thun, an deren Mündung man eine mit einem Hahne versehene Blase befestigen solle, um

*) Christoph Wren, einer der gelehrtesten und berühmtesten Architekten, war 1632 in Wiltshire geboren. Er war Professor der Astronomie an dem Gresham-College zu London, und später zu Oxford; in der Mathematik und fast in allen Zweigen der Naturwissenschaft zeichnete er sich durch selbstständige Untersuchungen aus. Er starb 1723.

Digitized by Google

die ſich entwickelnde Luft aufzufangen. Bekannt war ihm auch, daß Weinſteinöl mit Säuren dieſelbe Luftart liefere, und daß dieſe vom Waſſer abſorbirbar ſei. Auch machte er vor der Societät den Verſuch, in einer zweihalſigen Flaſche Luft zu entbinden, an deren einer Oeffnung eine Blaſe befeſtigt war, und durch deren andere Scheidewaſſer auf Auſterſchaalen gegoſſen wurde; er zeigte zudem, daß dieſe Luftart von der aus Kupfer mit Scheidewaſſer zu erhaltenden verſchieden ſei, da die letztere nicht vom Waſſer verſchluckt werde. — Mayow beſprach in ſeinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo 1669, ob Luft künſtlich erzeugt werden könne; ſein Apparat, um hierfür den Beweis zu führen, war ganz der eben beſchriebene von Boyle; Mayow ſammelte darin das aus Eiſen mit Salpeterſäure und das aus Eiſen mit verdünnter Schwefelſäure ſich entwickelnde Gas. Von der erſtern Luftart meinte er: licet aura a spiritu nitri et ferro mutuo exaestuantibus producta in liquorem nunquam commigrabit, vix tamen credendum est, eam revera aërem esse, und von der letztern: utrum aura istius modi revera aër sit nec ne, non adeo facile est intellectu. Allein er entſchied ſich nicht beſtimmt darüber. Zwiſchen den beiden künſtlich bereiteten Gasarten bemerkte er den Unterſchied, daß die aus Eiſen mit Salpeterſäure friſch bereitete theilweiſe von der Flüſſigkeit abſorbirt werde, die aus Eiſen mit Schwefelſäure aber nicht. — Zu einer beſtimmten Unterſcheidung von Gaſen als von der Luft weſentlich verſchiedenen Körpern gelangte Mayow nicht.

Wenn's Verſuche über Gaſe.

Mayow's Verſuche.

Viele Andere theilten zu jener Zeit, um 1670 bis 1690, Beobachtungen über Luftarten mit, meiſt aber über natürlich vorkommende, und die Angaben gingen nur auf die erſtickenden Eigenſchaften oder die Entzündlichkeit. Das künſtlich dargeſtellte kohlenſaure Gas unterſuchte noch Johann Bernoulli *) in ſeiner Dissertatio de effervescentia et fermentatione (1690); er entwickelte es aus Kreide mit Säuren, und wandte zu ſeiner Auffammlung einen ganz ähnlichen Apparat an, wie ſchon Mayow und Boyle ihn gebraucht hatten. Ueber die chemiſche Natur dieſer Luftart gab indeß auch Bernoulli keinen Aufſchluß; die Bereitung derſelben führte er nur als Beweis an, daß in feſten Körpern Luft enthalten ſein könne.

Joh. Bernoulli's Verſuche.

*) Johann Bernoulli, geboren zu Baſel 1667, gehört der durch ſo viele ausgezeichnete Mathematiker berühmten Familie dieſes Namens an; auch er beſchäftigte ſich vorzugsweiſe mit Mathematik, welche Wiſſenſchaft er als Profeſſor von 1693 an zu Wolfenbüttel, von 1695 an zu Gröningen und von 1705 an zu Baſel lehrte, wo er 1748 ſtarb.

Digitized by Google

Hales' Untersuchungen über Gase.

Um Vieles weiter wurde die Chemie der Gase durch Hales *) gebracht; seine Beobachtungen über diesen Gegenstand legte er nieder in seinen Vegetable Staticks, or an Account of some statical Experiments on the Sap in Vegetables, — — — —; also a Specimen of an Attempt to Analyse the Air, by a great Variety of Chymico-Statical Experiments (1727). In zwei Beziehungen zeichnen sich seine Untersuchungen vor denen seiner Vorgänger aus; er wandte einen bessern Apparat zur Darstellung und Auffammlung der Gase an, und versuchte zuerst quantitative Bestimmungen, was die Mengen von Gas betrifft, welche bei chemischen Operationen hervorgebracht oder verschluckt werden. Während die früheren Chemiker zur Darstellung einer Luftart meist dasselbe Gefäß zur Entbindung und zur Auffammlung benutzt hatten, indem sie ein Glasgefäß mit verdünnter Säure füllten, mit der Mündung unter dieselbe Flüssigkeit tauchten, und unter das Glasgefäß Kreide oder Metall brachten, — trennte Hales das Gefäß zur Entwicklung der Gase von dem Recipienten. Sein Apparat bestand aus einer Retorte, deren langgezogener Hals unter die Mündung eines Glasgefäßes reichte, welches, mit Wasser gefüllt, verkehrt in einem größern Gefäße mit der Mündung unter Wasser aufgehangen war. In der Retorte unterwarf er viele Substanzen der trocknen Destillation, ließ andere darin gähren oder mischte darin verschiedene Körper; er wandte stets bestimmte Mengen der angewandten Stoffe an, und bestimmte so genau wie möglich, wie viel Luft sich erzeugte. Die erhaltenen Luftarten prüfte er höchstens auf ihre Entzündlichkeit oder das Vermögen, die Flamme zu unterhalten; oft begnügte er sich damit, an dem Product nur den luftförmigen Charakter nachzuweisen, sofern es nicht condensirbar sei, sondern mit der gemeinen Luft gleiche Elasticität habe. An dem Salpetergas kannte er die Eigenschaft, bei Mischung mit gemeiner Luft roth zu werden, und eine beträchtliche Menge davon zu verschlucken. Eine große Zahl von Gasen stellte Hales dar, ohne indeß ihre wesentliche Verschiedenheit von der gemeinen Luft einzusehen; von allen Gasarten, die er entwickelte, glaubte er, daß sie nur wegen gewisser Beimischungen abweichende Eigenschaften

*) Stephan Hales war 1677 in der Grafschaft Kent geboren; er widmete sich dem geistlichen Stande, und starb 1761 zu Riddington als Prediger und Almosenier der verwittweten Prinzessin von Wales. Seine meisten chemischen Wahrnehmungen enthält der I. Theil seiner Statical Essays (Vegetable Staticks, 1727 zuerst erschienen), weniger der II. (Haemastaticks, 1733).

Digitized by Google

zeigen; so war er der Meinung, die Luft werde durch das Athmen oder das Brennen nur in der Art zur fortgesetzten Unterhaltung dieser Processe untauglich gemacht, als sie durch schädliche Dämpfe aus dem Thiere oder der Flamme verunreinigt werde; diese Verunreinigungen suchte er aus der verdorbenen Luft abzuscheiden, indem er sie durch Flanell, welcher mit verdünnter Kalilösung getränkt war, streichen ließ, und er glaubte seine Meinung bestätigt zu finden, als er die so behandelte Luft wieder geschickter zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens fand. Hales glaubte noch mit seinem Apparate, zu dessen Füllung er nur Wasser benutzte, zu finden, daß bei der Einwirkung vieler Stoffe auf einander sich nicht Luft erzeuge, sondern im Gegentheil noch Luft verschluckt werde. Er glaubte dies namentlich zu finden, wenn er saure Dämpfe in demselben entband, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Salmiak, bei der Entwicklung von Dämpfen des brennenden Schwefels. Er glaubte deßhalb, daß in allen Säuren viel Luft enthalten sei, und wandte diese Ansicht an, um die Gasentwicklung zu erklären, welche bei der Auflösung von milden Alkalien und Metallen in Säuren stattfindet (vgl. Seite 32 dieses Theils und den folgenden Abschnitt über Wasser und Wasserstoff). Hales' Untersuchungen über Gase.

Ungeachtet seiner zahlreichen Versuche kam also Hales doch nicht zu der Erkenntniß, daß es mehrere wesentlich verschiedene Luftarten giebt; in Allem, was er unter luftförmiger Gestalt erhielt, glaubte er reine oder verunreinigte atmosphärische Luft zu sehen; der Schluß, zu welchem ihn seine Untersuchungen führten, war auch kein anderer, als daß er den Beweis geliefert zu haben glaubte, die Luft gehe in die Zusammensetzung der meisten Substanzen ein, und sei in ihnen in fester Gestalt befindlich; sie lasse sich in verschiedenen Graden der Reinheit und demgemäß mit verschiedenen Eigenschaften aus den Substanzen wieder erhalten. Die Luft sei als ein wahres Element anzusehen, welches materiell zur Zusammensetzung der meisten Körper beitrage.

Als ein Element betrachtete in diesem Sinne auch Boerhave die Luft. In seinen Elementis chemiae (1732) handelte er weitläuftig über dieselbe, mehr aber die physikalischen Eigenschaften derselben als ihre chemischen hervorhebend. Boerhave besprach auch die künstliche Erzeugung von Luft, und wandte hierzu einen neuen Apparat an; er stellte nämlich die Versuche, ob sich Luft durch die Einwirkung zweier Körper auf einander entwickelt, in dem Innern einer Glocke an, aus welcher er die Luft vorher ausgepumpt hatte, und aus den Beobachtungen an dem mit diesem Raume Boerhave's Ansichten.

Digitized by Google

Boerhave's Ansichten über Gase.

communicirenden Barometer schloß er auf die Menge der sich entbindenden Luft. Aber auch er unterschied noch nicht die verschiedenen Luftarten, welche er so erhielt, als wesentlich von einander verschieden.

Ebenso wenig die anderen, zunächst auf ihn folgenden Chemiker. So wurde 1750 in der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung von Venel über die Sauerbrunnen gelesen, worin stets vorausgesetzt wurde, die in diesen enthaltene Luft sei mit der gewöhnlichen atmosphärischen

Black's Ansichten.

einerlei. Scharfsinniger war Black, welcher (1755) bei seinen Arbeiten über den Unterschied zwischen den ätzenden und milden Alkalien (vgl. Seite 32 ff.) die Kohlensäure unter dem Namen der fixen Luft als ganz verschieden von der atmosphärischen erkannte. Der Apparat, dessen er sich zu ihrer Darstellung bediente, nähert sich schon sehr der heute noch gebräuchlichen pneumatischen Vorrichtung. Black warf kohlensaures Salz in eine Glasflasche, welche eine verdünnte Säure enthielt; die Flasche wurde schnell mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine schwanenhalsförmige Röhre ging, deren anderes Ende unter ein mit Wasser gefülltes und in Wasser umgestülptes Gefäß tauchte.

In dem Streite, welcher sich nach Black über die Ursache der Kaustici-tät der Alkalien erhob (vgl. Seite 37 ff. dieses Theils), waren seine Anhänger zwar alle darin mit ihm einverstanden, daß die milden Alkalien sich durch einen Gehalt an Luft von den ätzenden unterscheiden; aber Verschiedenheit der Ansichten herrschte darüber, ob diese in den milden Alkalien enthaltene Luft von der atmosphärischen wesentlich verschieden sei, oder nicht. Mackbride erklärt sich in seinen Experimental Essays (1764) für eine wesentliche Verschiedenheit der fixen Luft von der atmosphärischen; er erkannte jedoch, daß die erstere in kleiner Menge in der letztern enthalten ist. Jacquin, in seinem Examen chemicum doctrinae Meyerianae (1769) meinte indeß, beide Luftarten seien nicht wesentlich verschieden. Die Frage, ob ein

Cavendish's Ansichten.

solcher Unterschied wirklich statthaben könne, unterwarf um diese Zeit Cavendish einer sorgfältigen Prüfung; in seinen Experiments on factitious Air, welche 1766 publicirt wurden, zeigte er, daß zwei solcher erkünstelten Luftarten, wie er die Gase nannte, von der atmosphärischen Luft ganz und gar verschieden sind, die fixe Luft nämlich und das Wasserstoffgas. Doch

Baumé's Ansichten.

meinte noch Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), man dürfe die verschiedenen Luftarten nicht als eigenthümliche Stoffe untersuchen, da sie nur Abänderungen der gemeinen Luft, Verunreinigungen

Digitized by Google

derselben durch aufgelöste fremdartige Körper, seien, sondern die Forschung müsse ausschließlich auf diese beigemischten Körper gehen, welche man von dem Auflösungsmittel, der eigentlichen Luft, zu isoliren streben müsse. Baume's Ansichten über Gase.

Bergman, welcher 1774 Untersuchungen über die Kohlensäure publicirte, die ihn schon mehrere Jahre beschäftigt hatten, betrachtete dieselbe hier als ein eigenthümliches Gas. — Priestley scheint bei seinen ersten Versuchen über die Gase (1772) noch die Ansicht gehabt zu haben, sie seien nur veränderte atmosphärische Luft; wenigstens meint er einmal, jede verdorbene (zur Unterhaltung des Athmens nicht taugliche) Luft, — möge sie nun dargestellt sein, indem man in gemeiner Luft Kohlen verbrannt oder Metalle verkalkt u. s. w. habe, — lasse sich stets durch Schütteln mit Wasser wieder zu athembarer Luft machen; allein er widersprach selbst bald dieser Meinung. Später behandelte er stets die verschiedenen Luftarten, von welchen er eine so große Anzahl entdeckte (vgl. I. Theil, Seite 240 ff.), als wesentlich verschiedene Körper, die indeß Zusammensetzungen unter einander sein können; wie er denn die entzündliche Luft als Phlogiston und den Sauerstoff für einfachere Luftarten hielt, die atmosphärische Luft für Sauerstoff, der mit Phlogiston theilweise, den Stickstoff für solchen, der mit Phlogiston ganz gesättigt sei. Seine Ansichten hierüber sind indes nie ganz deutlich entwickelt; die Bildung von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff suchte er z. B. daraus zu erklären, daß diese Luftarten Wasser in sich enthalten, und in seiner letzten Schrift: the doctrine of phlogiston established etc. (1800), erklärte er sich geradezu für die Hypothese, daß Wasser die Grundlage von allen Arten von Luft sei, und daß also ohne dasselbe keine derselben hervorgebracht werden könne; in einigen Fällen, wie bei der leichten brennbaren Luft, möge der Gehalt an Wasser wohl dem ganzen Gewicht des Gases entsprechen. — Priestley's Ansichten. Sehen wir ab von den theoretischen Ansichten Priestley's, so ist noch das Verdienst hervorzuheben, welches er sich um die Chemie der Gase durch Angabe des pneumatischen Apparats erworben hat, der im wesentlichen noch unverändert nach seinen Angaben gebraucht wird. Er zuerst construirte die eigentliche Wanne mit dem Support für die mit Gas zu füllenden Gefäße, welche man bisher unbequemer durch Aufhängen oder in ähnlicher Art unter Wasser hielt. Er zuerst wandte den Queckfilberapparat an.

Unter Priestley's Zeitgenossen waren noch mehrere Chemiker der Ansicht, es gebe eigentlich nur Eine wahre Luft, und die anderen Gase seien

Digitized by Google

Ansichten über Gase.

nur Modificationen derselben. Es gründete sich diese Ansicht auf das Vorurtheil, welches wir bei den Anhängern Stahl's um so tiefer eingewurzelt finden, je mehr die ganze Phlogistontheorie auf einer einzelnen Anwendung dieser Meinung beruhte, — daß nämlich alle Körper von gemeinsamen ausgezeichneten Eigenschaften Modificationen oder Zusammensetzungen Eines Körpers seien, der als der eigentliche Träger dieser Eigenschaften gelten müsse. Nach dieser Ansicht war in allen verbrennlichen Körpern ein Phlogiston, in allen Säuren eine Ursäure, in allem Aetzenden ein Kausticum angenommen

Macquer's Ansichten.

worden, und so meint auch noch Macquer in seinem Dictionnaire de Chymie (1778), ob er gleich die verschiedenen Gasarten getrennt, als besondere Körper, abhandelt, die ganze Chemie scheine ihm darzuthun, daß es nur eine einzige eigentliche Luft gebe, ebenso wie es nur Ein Feuer, Ein Wasser und Eine Erde gebe, welche letztere indeß noch nicht rein dargestellt, sondern uns nur in Abänderungen und in Zusammensetzungen, welche die ver-

Lavoisier's Ansichten.

schiedenen Erdarten derselben darstellen, bekannt sei. — Lavoisier sprach sich dagegen stets dafür aus, die Gase für wesentlich verschieden zu halten; seine Ansicht wurde mit der Aufnahme des antiphlogistischen Systems die herrschende; die Gase gelten von nun an als Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wärmestoff, als Körper, die unter einander nur hinsichtlich des Aggregationszustandes, nicht hinsichtlich ihrer chemischen Constitution, etwas Gemeinsames haben. Durch Lavoisier wurde auch die Bezeichnung Gas in das antiphlogistische System eingeführt; sie war seit van Helmont nur selten gebraucht worden; Macquer wandte sie zuerst wieder allgemein an und Lavoisier behielt sie dann bei.

So weit war hier die Geschichte der Erkenntniß der Gase im Allgemeinen zu geben; genauere Angaben werde ich bei der Berichterstattung über die einzelnen gasförmigen Körper anführen. Ehe wir zu der Betrachtung übergehen, wie sich unsere jetzigen Ansichten über die am frühesten untersuchte luftförmige Flüssigkeit, die atmosphärische, ausbildeten, will ich hier noch Einiges über frühere Dichtigkeitsbestimmungen an Gasen mittheilen.

Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Der Geschichte der Physik gehören die ersten Untersuchungen über das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft an; für die Geschichte der Chemie haben die Angaben über die Dichtigkeitsverhältnisse der Gasarten Interesse, weil für diese später ein Zusammenhang mit den Verbindungsverhältnissen nachgewiesen wurde. Mayow ist wohl der Erste, welcher (1669)

Digitized by Google

das specifische Gewicht eines künstlich dargestellten Gases zu ermitteln suchte; von dem Rückstande aus der atmosphärischen Luft, nachdem sie zur Unterhaltung der Verbrennung gedient hat, welcher von Wasser nicht aufgenommen wird, giebt er an, er sei etwas leichter als gemeine Luft. Später versuchte Hales (1727) eine solche Bestimmung an der durch Destillation aus dem Weinstein erhaltenen Luft, fand aber keinen Unterschied in dieser Beziehung zwischen der künstlichen und der gemeinen Luft. Genügende Versuche über das specifische Gewicht der Gasarten stellte zuerst Cavendish an (1766); er bestimmte die Dichtigkeit des Wasserstoffgases zu 0,09, die des Kohlensäuregases zu 1,57, die Dichtigkeit der Luft als Einheit gesetzt. Ihm folgten Priestley, Lavoisier und besonders Kirwan, dessen Dichtigkeitsbestimmungen für die Gase vieles Ansehen genossen. In seinem Essay on Phlogiston (1787) theilte er folgende Bestimmungen mit (die eingeklammerten Zahlen bedeuten die jetzt als richtig angenommenen specifischen Gewichte): Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Gemeine Luft		1,000	(1,000)
Dephlogistisirte Luft	(O)	1,103	(1,109)
Phlogistisirte Luft	(N)	0,985	(0,971)
Salpeterluft	(N_2O_2)	1,194	(1,040)
Vitriolsaure Luft	(SO_2)	2,265	(2,219)
Fixe Luft	(CO_2)	1,500	(1,525)
Hepatische Luft	(SH_2)	1,106	(1,179)
Alkalische Luft	(N_2H_6)	0,600	(0,589)
Brennbare Luft	(H)	0,084	(0,069)

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten erhielt für die Chemie hauptsächliche Wichtigkeit, nachdem Gay-Lussac (1808) seine Entdeckungen über die einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase gemacht hatte, und man daraus zur Erkenntniß des Zusammenhanges zwischen dem specifischen Gewicht eines Körpers im Gaszustande und seinem Atomgewichte gekommen war (vgl. Seite 377 ff. im II. Theile). In dieser Beziehung wurden auch von jetzt an Bestimmungen der Dampfdichtigkeit häufiger von Chemikern ausgeführt; Gay-Lussac selbst untersuchte mehrere Dämpfe auf diese Eigenschaft schon 1809. Die Bekanntwerdung von Dumas' Methode (1826), die Dampfdichtigkeit zu ermitteln, trug endlich vorzüglich dazu bei, daß solche Bestimmungen jetzt so vielfach vorliegen.

Mit der genauern Erkenntniß der Gase als von der gemeinen Luft verschiedener Körper hatte man sie auch von den Dämpfen unterschieden, in- Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

Digitized by Google

Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

dem man die eigentlichen Gase als permanent elastisch-flüssige, die Dämpfe als condensirbare elastisch-flüssige Körper definirte. Lavoisier machte zwar schon 1784 darauf aufmerksam, daß diese Verschiedenheit keine absolute sei, indem z. B. der Aether in einer Atmosphäre, in welcher das Quecksilber nur etwa 20 Zoll hoch stehe, als wahres Gas erscheinen müsse. Jener Unterschied wurde indeß doch noch lange anerkannt, und die Ansicht, daß gewissen Körpern die Gasform wesentlich zukomme, erhielt sich, bis Faraday (1823), nachdem er auf H. Davy's Anregung die Einwirkung der Wärme auf Chlorhydrat in verschlossenen Gefäßen studirt und die Condensation des Chlors außer Zweifel gesetzt hatte, ein Verfahren kennen lehrte, um mehrere bis dahin für permanent gasförmig gehaltene Körper in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen.

Ansichten über die Constitution der Atmosphäre.

Gehen wir nach dieser allgemeinen Betrachtung der Erkenntniß verschiedener Gasarten zu der Untersuchung über, welche Ansichten man über die atmosphärische Luft hegte. In chemischer Beziehung ist aus der Zeit, wo die atmosphärische Luft für ein Element galt, die Ansicht vorzüglich wichtig, daß sich die Luft in Wasser, und umgekehrt, verwandeln könne; außerdem haben wir dann noch durchzugehen, wie die Luft als ein zusammengesetzter Körper erkannt worden ist.

Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander.

Seit Aristoteles galten Luft, Wasser, Feuer und Erde als Elemente, aber eine Verwandlung derselben in einander wurde für möglich gehalten (vergl. Seite 269 ff. im zweiten Theile). Plinius spricht sich für diese Verwandlung mehrmals deutlich aus; nach ihm entstehen die Wolken (Wasser) durch Verdickung der Luft: aër densatur nubibus, oder: Non negaverim, nubes liquore egresso in sublime, aut ex aëre coacto in liquorem gigni. Die Luft (welche sich als Wind kund giebt) entsteht umgekehrt aus dem Wasser: Ventos, vel potius flatus, posse et ex arido siccoque anhelitu terrae gigni non negaverim; posse et aquis aëra exspirantibus, qui neque in nebulam densetur, nec crassescat in nubes. Diese Meinung erhielt sich lange. So glaubte Paracelsus, die Luft bestehe aus Wasser und Feuer, das erstere gehe durch Einwirkung des letzteren in wahre Luft über. Zuerst leugnete dies van Helmont, welcher geradezu die Behauptung aufstellte: aquam nunquam, nequidem per frigus,

Digitized by Google

perire, aut in aërem, ullis naturae aut artis conatibus, mutari posse, et vicissim aërem nullis saeculis aut dispositionibus (nequidem pro gutula unica) in aquam reduci posse. Durch die ſtärkſte Compreſſion, verſicherte er, könne die Luft nicht zu Waſſer verdichtet werden, und er ſtützte ſich auf einen Verſuch, wo bei ſtarker Zuſammendrückung der Luft in einer eiſernen Pumpe dieſe zerſprengt wurde, was nicht geſchehen ſein könne, wenn ſich die Luft zu Waſſer verdichtet hätte. Ebenſo leugnete Boyle beſtimmt, daß eine Verwandlung von Luft in Waſſer oder umgekehrt ſtatthaben könne. Doch blieb dieſer Gegenſtand noch lange ſtreitig; Newton ſcheint den Waſſerdampf als einen der Luft mindeſtens nahe verwandten Körper angeſehen zu haben; aqua calore convertitur in vaporem, qui est genus quoddam aëris, meint er in der Optice (1701). So behauptete auch die Verwandelbarkeit des Waſſers in Luft in Deutſchland Eller 1745, in Frankreich Demachy 1774, und beſtimmt glaubte noch de Luc in ſeinen Idées sur la Météorologie (1786), der Waſſerdampf könne ſich unter Mitwirkung der Elektricität in gemeine Luft und dieſe wiederum in Waſſer verwandeln, und nur auf dieſe Weiſe laſſe ſich die oft plötzliche Wolkenbildung erklären. Ueber die Verwandlung von Luft und Waſſer in einander.

Dieſe Anſicht wurde dadurch widerlegt, daß man die Luft als eine Zuſammenſetzung von einfachen Stoffen kennen lernte, welche weder einzeln in Waſſer verwandelbar ſind, noch ſich zu chemiſchen Verbindungen vereinigend Waſſer hervorbringen können. Erkenntniß der wahren Zuſammenſetzung der Atmoſphäre.

Die Nothwendigkeit der Luft zur Unterhaltung des Athmungsproceſſes mußte von Anfang an erkannt ſein; in Beziehung hierauf wird auch die Luft ſchon in den früheſten Zeiten zu den Elementen, zu den Dingen, deren Vorhandenſein für die Exiſtenz einer Menge von Gegenſtänden nothwendig iſt, gerechnet. Bis zu dem 17. Jahrhundert wird aber ſtets die atmoſphäriſche Luft als ein einfacher Körper betrachtet, der als Ganzes wirke; der Chemiker, welcher im Anfange jenes Jahrhunderts die gründlichſten, ſeiner Zeit weit vorgreifenden Kenntniſſe über die Luft als einen Körper, der chemiſche Verbindungen einzugehen im Stande ſei, beſaß — Jean Rey war (1630) der Anſicht, die atmoſphäriſche Luft wirke als Ganzes, nicht etwa nur theilweiſe, wenn ſie die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung hervorbringe. Aber gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts werden ſchon Anſichten geäußert, welche die atmoſphäriſche Luft als eine Miſchung verſchiedener Körper be-

Digitized by Google

Ansichten darüber, wie die Luft bei dem Athmen wirkt.

trachten lassen. Nach diesen Ansichten ist zwar die atmosphärische Luft ein Element (und sogar, nach der Meinung Vieler, wie in dem Vorhergehenden weitläufiger entwickelt worden ist, der einzige an und für sich luftförmige Körper), aber sie enthält Beimischungen, welche für gewisse Processe, wie z. B. das Athmen und das Verbrennen, vorzugsweise wirksam sind. Die Untersuchung, wie die Luft bei dem Athmen wirkt, steht in so engem Zusammenhange mit der Erkenntniß ihrer Constitution, daß wir hier nothwendig den Ansichten über das Athmen, so weit sie vom chemischen Standpunkt aus entwickelt wurden, Aufmerksamkeit schenken müssen.

Van Helmont bemerkte schon, daß, wenn in einem mit Wasser abgesperrten Gefäße ein Licht brennt, das Wasser in das Gefäß hineindringt, und in der zuletzt noch vorhandenen Luft die Flamme erlischt; doch untersuchte er diese Luft nicht genauer. Andere Ansichten darüber, inwiefern die Luft durch Gehalt an gewissen Bestandtheilen wirkt, äußerte Sylvius de le Boë, und zwar zunächst in Beziehung auf den Athmungsproceß. In seiner Disputatio de respiratione usuque pulmonum (1660) entwickelte er seine Gründe, weßhalb er das Athmen als etwas der Verbrennung ganz Aehnliches betrachte. Die Aehnlichkeiten sind indeß nach ihm nur äußerliche, daß nämlich, wie starkes Feuer den Zutritt von mehr Luft nöthig habe, als schwaches, so auch bei starkem Athmen mehr Luft verbraucht werde, als bei schwachem, und daß mit der Absperrung der Luft das Verbrennen und das Athmen gleichmäßig unterbrochen werden. Ganz anders aber wirkt nach ihm die Luft bei dem Athmen, als bei dem Verbrennen. Das Eintreten von Luft in den Körper wirkt nämlich nach Sylvius nicht wärmeerregend, sondern abkühlend; er sieht das Athmen nicht wie das Verbrennen als eine Quelle der Wärme an. Als den Ort der Wärmeerzeugung in dem menschlichen Körper betrachtet Sylvius das Herz; Wärme werde hier frei, indem säuerlicher Milchsaft mit alkalischem Blute zusammenkomme und aufbrause (vergl. Seite 136 ff. im I. Theile). Die Wirkung der eingeathmeten Luft bestehe nun darin, die Hitze, welche das Blut bei dem Aufbrausen in dem Herzen angenommen habe, zu mäßigen, und bei dem Ausathmen werden die bei jenem Aufbrausen entwickelten Dämpfe ausgestoßen. Die kühlende Wirkung aber verdanke die Luft dem Gehalt an einem kühlenden Salze, an Salpeter. Ueber das Vorkommen von Salzen in der Luft sprach sich Sylvius noch weiter in einer Rede de affectus epidemii Leidae anno 1669 grassantis causis naturalibus aus; nach ihm sind in der

Sylvius' Ansicht.

Digitized by Google

Luft Salpeterſäure und flüchtiges Laugenſalz enthalten; die erſtere werde in den nördlichen Ländern durch unterirdiſches Feuer in die Atmoſphäre getrieben, und der Nordwind führe ſie zu uns, das letztere hingegen bringe der Südwind aus den ſüdlichen Gegenden. Sei Salpeterſäure mit flüchtigem Laugenſalz gebunden in der Luft, ſo entſtehe ſtrenge Kälte, gleich wie bei der Auflöſung von Salmiak in Waſſer ſtarke Abkühlung eintrete. Sylvius' Anſicht.

Dieſe Anſichten van Helmont's waren hier wiederzugeben, weil in ihnen zuerſt eine Meinung auftritt, welche ſpäter allmälig ſich verbeſſernd zu ziemlich richtigen Urtheilen über die Wirkung Eines Beſtandtheils der Atmoſphäre führte, die Meinung nämlich, in der Luft ſeien ſalpetrige Theilchen enthalten. Zunächſt findet man dies wieder vermuthet von Hooke in ſeiner Micrographia (1665), welcher hier allgemein behauptete, in der Luft befinde ſich ein Beſtandtheil, welcher einem im Salpeter zu findenden ähnlich ſei, ohne jedoch dieſe Anſichten weiter zu entwickeln (vergl. die Geſchichte der Verbrennungstheorieen, Seite 133 dieſes Theils). Ausführlicher wird die Annahme, daß in der Luft ſalpetrige Theilchen exiſtiren, welche an der Verbrennung, dem Athmen, der Bildung von Säuren u. ſ. w. einen activen Antheil nehmen, von Mayow (Tractatus duo de respiratione et de rhachitide 1668 und beſonders Tractatus quinque medico-physici 1669) entwickelt. In dem letztern Werke enthält die Abhandlung de Sal-Nitro et Spiritu nitro-aëreo ſo vieles hierher Gehörige vom größten Intereſſe, daß eine weitläufigere Analyſe eines Theils derſelben hier zu geben iſt. Mayow beginnt mit einer Unterſuchung über die Zuſammenſetzung des Salpeters. Er kommt zu den Schluß, der Salpeter beſtehe aus einer ſehr feurigen Säure und Alkali. Er ſpricht nun von der Entſtehung des Salpeters; hierzu trage die Luft bei, denn ausgelaugte Salpetererde belade ſich wieder mit dem Salze, wenn ſie nochmals längere Zeit der Luft ausgeſetzt werde. Aber nicht der ganze Salpeter ſtamme aus der Luft, denn er ſelbſt ſei nicht flüchtig, und auch das Alkali in ihm ſei es nicht; nur der flüchtige Theil des Salpeters komme aus der Luft, der fixe hingegen von der Erde. Den Urſprung des flüchtigen Theils des Salpeters, der Salpeterſäure, beſpricht er nun im 2. Kapitel, de parte aërea igneaque spiritus nitri. Dieſe Säure verdanke wohl ihre Entſtehung der Luft, wie ſchon vorher nachgewieſen ſei, und viele Thatſachen bezeugen; ſo z. B., daß salia quaecunque fixa, et volatilia, uti etiam vitriola, ad totalem spirituum acidorum expulsionem calcinata, postquam aliquandiu aëri exposita Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Digitized by Google

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

fuerint, aciditatem quandam contrahant, et aliquatenus nitrosa evadant. Porro chalybis limatura, aëri humido exposita, haud aliter quam a liquoribus acidis corroditur, et in crocum martis aperitivum convertitur. Ut videatur spiritum quendam acidum nitrosumque in aëre residere.

Dieſer Schluß iſt der Uebergang zu Mayow's Syſtem, und dieſes ſelbſt iſt richtiger, als die Schlußfolgerung, durch welche er zu der Aufſtellung deſſelben gelangte. Mayow erinnert zuerſt, die Luft könne unmöglich wahre Salpeterſäure in ſich enthalten, denn dieſe wirke auf die Thiere und die Flamme ganz anders, als die Luft. Alſo könne die Salpeterſäure nicht gebildet in der Luft vorhanden ſein; quanquam autem spiritus nitri totaliter ab aëre non procedit, credendum tamen est, partem ejus aliquam ab aëre oriundam esse, aus den vorhin angezeigten Gründen.

Mayow geht nun direct zu dem Beweis über, daß dieſer Theil der Luft, welcher zu der Bildung der Salpeterſäure beiträgt und in ihre Zuſammenſetzung mit eingeht, zugleich der Theil der Luft iſt, welcher die Verbrennung unterhält. Concedendum esse arbitror, nonnihil, quicquid sit, aëreum, ad flammam quamcunque conflandam necessarium esse; denn bei Abſperrung der Luft verlöſcht die Flamme. At non est existimandum, pabulum igneo-aëreum (dieſer das Verbrennen unterhaltende Stoff) ipsum aërem esse, sed tantum partem ejus magis activam, subtilemque; denn in einem (mit Waſſer abgeſperrten) Raume verlöſchen die Lichter eher, als die ganze Luft verzehrt iſt.

Dieſer das Verbrennen unterhaltende Theil der Luft iſt nun nicht Salpeter, wie Einige glauben, wohl aber arbitrari fas est, particulas aëris igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal-nitro hospitari, partemque ejus magis activam igneamque constituere; denn die Zumiſchung von Salpeter zu einer brennbaren Subſtanz erſetzt den Zutritt der Luft; Schwefel brennt im luftleeren Raume nicht, wohl aber, wenn ihm Salpeter beigemiſcht iſt. Mayow kommt ſo zu dem Schluß, partem nitri aëream nihil aliud, quam particulas ejus igneo-aëreas esse, und bemerkt dann: Circa partem spiritus nitrosi aëream statuimus, eam nihil aliud esse, quam particulas igneo-aëreas, quae ad flammam quamcunque conflandam omnino necessariae sunt. Quocirca particulas istas igneas, aërique communes, particulas nitro-aëreas sive spiritum nitro-aëreum in futurum nuncupare liceat.

Digitized by Google

In dem 3. Kapitel ſpricht nun Mayow de spiritus nitro-aërei igneique natura. Er ſei an und für ſich nicht ſauer, nicht fix; er ſei zur Verbrennung nothwendig (vergl. Seite 134); er trete bei der Verkalkung der Metalle an dieſe, und ſei die Urſache der Gewichtsvermehrung (vergl. Seite 135); er ſei in den Säuren enthalten, was in dem 4. Kapitel, de liquorum acidorum ortu beſonders beſprochen wird (vergl. Seite 14 f.); er vorzüglich wirke bei der Gährung (vergl. da), wie im 5. Kapitel de fermentatione auseinandergeſetzt wird. In dem 6. Kapitel endlich ſpricht Mayow de spiritu nitro-aëreo, quatenus obrigescentiam vimque resiliendi rebus inducit, hier kommt für unſern Gegenſtand nichts beſonders Bemerkenswerthes vor; im 7. zeigt er, vim aëris elasticam a spiritu nitro-aëreo provenire; er zeigt hier, daß bei der Verbrennung (in mit Waſſer abgeſperrten Gefäßen) das Volum der Luft vermindert wird, ebenſo bei dem Athmen. Die Analogie zwiſchen dem Athmungs- und dem Verbrennungsproceß beweist Mayow noch, indem er durch das Experiment zeigt, daß das Athmen eines Thiers und das Brennen einer Kerze in einem gewiſſen Raume nur etwa halb ſo lang ſtattfindet, als das Athmen des Thiers allein, oder das Brennen der Kerze allein. Er ſchließt: credendum est, animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire. Er hebt hervor, daß bei der Verbrennung und dem Athmen eine Luft zurückbleibt, welche zur Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig iſt, und er wiederholt den Schluß, nicht die ganze Luft ſei zur Reſpiration und zur Verbrennung tauglich. Er beſpricht dann, wie die particulae nitro-aëreae, welche der Luft durch die Verbrennung und das Athmen entzogen werden, ihr wohl wieder zukommen, und vermuthet, ſie mögen ihr durch die Sonnenſtrahlen wieder zugeführt werden. In dem 8. Kapitel handelt er de spiritu nitro-aëreo, quatenus ab animalibus hauritur. Er ſucht hier zu beweiſen, daß bei dem Athmen die particulae nitro-aëreae aus der Luft von dem Blute in den Lungen abſorbirt werden, und daß dadurch eine Gährung entſtehe, welche mit Wärmeentwicklung verbunden ſei, ähnlich wie die Kieſe ſich bei Aufnahme jener Partikeln (wodurch ſie in Vitriole übergehen) erhitzen; und Mayow zweifelt nicht, daß dieſe Gährung die Urſache der Blutwärme ſei; das Warmwerden der Thiere bei ſtarker Bewegung habe darin ſeinen Grund, daß alsdann ſtärkeres Athmen und ſtärkere Gährung im Blute wegen größerer Aufnahme jener Partikeln aus der Luft ſtattfinde. Ebenſo werde die blühendere Farbe des arteriellen Blutes durch die Verbindung des dunkleren

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Digitized by Google

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

venösen mit den particulis nitro-aëreis hervorgebracht. — Die anderen Kapitel enthalten nichts für unsern Gegenstand besonders Wichtiges.

Was die anderen Bestandtheile der Luft angeht, welche sie mit dem spiritus nitro-aëreus constituiren, so ermittelte Mayow, daß die Luft, welche nach dem Verbrennen in geschlossenen Gefäßen über Wasser zurückbleibt, etwas leichter ist, als die gemeine Luft, und daß sie die Verbrennung nicht unterhält und von Wasser nicht absorbirbar ist.

Mayow's scharfsinnige Ideen fanden Anklang bei mehreren seiner Landsleute; in ähnlicher Art, wie er es versucht hatte, strebte

Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

auch der berühmte Arzt Thomas Willis, eine Erklärung für das Athmen und die Entstehung der thierischen Wärme zu geben. Mayow hatte das Athmen als einen dem Verbrennen ähnlichen Proceß betrachtet, weil in beiden Fällen Absorption des spiritus nitro-aëreus stattfinde; die Entstehung der Blutwärme hatte er als auf einer Gährung beruhend betrachtet. Willis hingegen betrachtet das Athmen und das Verbrennen als gleiche Processe; durch die Respiration werde eine wahre Verbrennung eingeleitet, die nur sehr langsam vor sich gehe. Seiner Abhandlung: Affectionum, quae dicuntur hystericae et hypochondriacae, Pathologia spasmodica vindicata (1671), ist eine Exercitatio medico-physica de sanguinis incalescentia sive accensione beigefügt, worin folgende Meinungen vertheidigt werden: Die Blutwärme könne nur auf dreierlei Arten entstehen, auf welche allein Flüssigkeiten sich zu erhitzen vermögen; durch Zuführung von Wärme, oder durch Mischung von Säuren mit anderen Körpern, oder durch Verbrennung. Daß die Blutwärme eine Wirkung der beiden ersteren Ursachen sei, wird geleugnet, aber er behauptet, daß sie von der dritten Ursache herrühre: Quoad tertium, quo liquida effervent, modum: licet durus videatur sermo sanguinem accendi, attamen cum nulli praeterea possumus, quid vetat huic causae incalescentiam ejus adtribuere? Er stützt sich bei seiner Beweisführung auf die Verbrennungstheorie, welche wir schon oben (Seite 135) mitgetheilt haben, und erklärt nun die Athmungserscheinungen. Ersticken ist nach ihm die Folge davon, daß die particulae nitrosae, welche einen Bestandtheil der Luft ausmachen (weßhalb Salpeter ebenso gut als Luft die Verbrennung unterhalten kann), nicht mehr in die Lungen treten können; in den Lungen geht nach ihm die Einwirkung dieser Partikeln auf das Blut vor sich. Die Verbrennung des Blutes im Menschen

Digitized by Google

findet nach Willis von ſeiner Zeugung an Statt; in dem Fötus geht ſie aber kaum merklich vor ſich, instar titionis cinere obvoluti tarde ac minute solum ardet, et calorem vix ullum dispergit; — — quam primum vero foetus, partu tempestivo in lucem editus, spirare incipit, ignis vitalis pabulum nitrosum illico accipiens, se late explicat, ac per totam massam sanguineam effervescentia excitata quandam quasi flammam accendit; et quia sanguis tum primo in pulmones irruens, ibidemque aëris accessu potitus, exardescere incipit, visceris istius caro prius rubicunda, mox in subalbidam, instar carnis elixae, mutatur, atque sanguis ipse insignem alterationem subit, nam qui e dextro cordis sinu vasa pneumonica atropurpureus fluit, inde statim e pulmone redux, calorem coccineum et quasi flammeum inducit, adeoque rutilans sinistrum cordis sinum et arterias appendices pertransit. — — Quod autem spectat ad colorem sanguinis, inter circulandum ab atropurpureo in coccineum, et ab hoc in illum, tam varie immutatum, dico hujus causam immediatam esse, acris nitrosi cum sanguine admistionem; quod certe constat, quia mutatio in coccineum ibidem loci incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

Willis' Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Auch Boyle beſchäftigte ſich mit der Unterſuchung, inwiefern Athmen und Verbrennen die Luft verändert, und ob ein beſtimmter Beſtandtheil der Luft hieran beſondern Antheil nehme; ſeine Tracts, containing Suspicions about some hidden qualities of the Air (1674), ſeine Second continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air, about Fire, Animals etc. (1680), ſeine General history of the Air (1692) und mehrere andere Schriften aus dieſer Zeit enthalten vieles Dahingehörige. Doch war Boyle zu vorſichtig, als daß er ſo beſtimmte Schlußfolgerungen wie ſeine Vorgänger gewagt hätte. Boyle überzeugte ſich, daß bei der Verbrennung und bei dem Athmen etwas aus der Luft weggenommen wird, was er aber nur unbeſtimmt bezeichnete als some vitale substance diffussed through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonimous substance, sydereal or subterraneal. Dieſe Subſtanz als eine ſalpetrige zu bezeichnen, wie es die anderen eben beſprochenen Gelehrten gethan hatten, nahm Boyle Anſtand, weil es keineswegs direct nachgewieſen ſei, daß jener Beſtandtheil

Boyle's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Luft.

Digitized by Google

Boyle's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Luft.

der Luft wirklich ſalpeterartig ſei; though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess, that I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have no found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air. Welches aber die anderen Beſtandtheile der Luft ſeien, unterſuchte Boyle nicht; namentlich unterließ er es, genauer die Natur des Rückſtandes von Luft zu unterſuchen, welcher bei der Verkalkung von Metallen in geſchloſſenen Räumen blieb. Dieſe Lücke wurde ſpäter zuerſt von Hawksbee ausgefüllt, welcher 1710 die Luft, die über glühende, in Röhren eingeſchloſſene, Metalle hingeſtrichen war, genauer prüfte; er fand, daß die ſo veränderte Luft unathembar iſt, und die Flamme auslöſcht.

Andere Anſichten über die Atmoſphäre, um 1700.

Während man in England gegen das Ende des 17. Jahrhunderts, nach Mayow's und Willis' Bemühungen zu urtheilen, auf dem beſten Wege zu ſein ſchien, die Zuſammenſetzung der atmoſphäriſchen Luft, und insbeſondere denjenigen ihrer Beſtandtheile, welcher an der Verkalkung, der Verbrennung und dem Athmen activen Antheil nimmt, zu erkennen, ſchenkte man in den anderen Ländern dieſem Gegenſtande nur wenig Aufmerkſamkeit, und wo dies geſchah, verwickelte man ſich in irrigen Anſichten. So herrſchten in Deutſchland zu jener Zeit noch die verworrenen Meinungen von ſchwefligen, mercurialiſchen und ſalzigen Theilchen, die in der Luft ſeien. In dieſem Sinne behauptete der kurbrandenburgiſche Leibarzt Elsholz in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1675, die Luft enthalte ſalzige (ſaure) Beſtandtheile, denn Kolkothar (der Rückſtand von der Deſtillation des Eiſenvitriols) liefere bei wiederholter Deſtillation neuerdings Schwefelſäure, wenn er zuvor lange der Luft ausgeſetzt geweſen ſei; und die ſchwefligen Theile aus der Luft laſſen ſich nach ihm in gläſernen Gefäßen unter der Form eines braunen Pulvers aus den Sonnenſtrahlen ſammeln. So auch ſchloß Stahl noch in ſeiner »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen« (1723), daß in der Atmoſphäre Schwefelſäure enthalten ſei, weil aus einer (unreinen) Potaſchelöſung, welche der Luft lange ausgeſetzt bleibe, ſchwefelſaures Kali auskryſtalliſire. Und ſolche Behauptungen konnten bei vielen Chemi-

Digitized by Google

kern die richtigeren Anſichten verdrängen, welche Mayow und einige ſeiner Zeitgenoſſen über die Conſtitution der Luft aufgeſtellt hatten; wenig berückſichtigt wurden dieſe, und ſchon in der erſten Hälfte des 18. Jahrhunderts kaum mehr beachtet.

Hales' Anſichten über die Atmoſphäre.

So betrachtet Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die atmoſphäriſche Luft als ein Ganzes; er weiß wohl, daß die Luft durch die Verbrennung von Körpern in ihr nur vermindert, nicht gänzlich abſorbirt wird, allein er zieht daraus nicht den Schluß, daß nur ein Theil der Luft bei der Verbrennung mitwirkt. Er iſt der Anſicht, daß bei dem Athmen Luft von dem Blute in den Lungen abſorbirt wird, allein er läßt auch hier die Abſorption auf die ganze Luft, nicht auf nur einen Theil derſelben, gehen. So iſt Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) weit entfernt davon, zu glauben, die thieriſche Wärme hänge mit dem Athmungsproceſſe zuſammen, ſondern er ſtellt ſich vor, ſie entſtehe durch die Reibung des Blutes an den inneren Wandungen der Adern. An fluida tritu calorem non generant? fragt er, und fährt fort: si elastica, omnino. Si non elastica, difficulter. Unde aqua difficulter tritu calet. Attamen si fluida non elastica urgentur impetu summo, per angustissimos canales, calor ab attritu in iis suscipitur, quia Elementa ultima in his elastica utcunque videntur esse. Si vero fistulae elasticae sint, per quas liquor agitur, tum tanto ardentior poterit calor gigni. Hinc sanguis noster elasticus, per arterias elasticas violenter actus, calet in motu sanitatis. At vero, quo indoles sanguinis plus vergit in ingenium aquae neutiquam elasticae, eo minus caloris intra corpus producitur; aut etiam, quo in arteriis ipsis elater magis deficit. Das Athemholen hat nach Boerhave, ähnlich wie es ſchon Sylvius de le Boë (Seite 190) ſich gedacht hatte, den Zweck, das Blut in den Lungen abzukühlen, welches hier, wo es die ſtärkſte Reibung ausübe, ſich ſonſt ſo ſtark erhitzen würde, daß eine Zerſetzung deſſelben augenblicklich erfolgen müßte. Sanguis in arctos, elasticos, fortes canales arteriae pulmonalis, vi cordis dextri, atque molimine ingenti respirationis, pressus actusque, necessario per unum pulmonem fertur copia aeque magna, quam, eodem tempore, per universum corpus, omnesque ejusdem partes, simul. Hinc igitur idem sanguis nulla in parte corporis usque adeo atteri adeoque et calescere poterit, quam in pulmone solo. Foret ergo calor illius homini intolerabilis, imo lethalis. Verum aër, respirando ductus in pulmonem, est semper

Boerhave's Anſicht über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Digitized by Google

Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

frigidior longe, quam hic sanguis. Et, per Malpighiana, sanguis hic in arteriolas minimas fusus, quae vesiculis pulmonum tenuissimis applicantur undique, per superficies ergo incredibiliter latas, exponitur aëri per omnia momenta temporis renovato, adeoque semper frigido, unde sanguis, ex se, in nulla iterum totius corporis plaga refrigeratur plus, hoc respectu, quam in pulmone nostro. Vah! quae mirabilitas! ubi in alios, necessarios, usus maxime calefieri debebat sanguis, ibi rursum maxime refrigerari omnino debuit ob alias, aeque necessarias, causas. Salva vitae integritate, non poterat sanguis, chylusque recens, apte agi per omnes totius machinae fistulas vitales, nisi vi summi attritus solveretur in elementa subtilissima, maximeque divisa, in pulmonibus; id vero fieri haud poterat sine ingenti simul nato calore. Si autem ille tantus mansisset applicatus sanguini non refrigerato simul per alias, et quidem eodem pariter tempore applicatas, causas; omnis ille sanguis, inquam, brevissimo tempore, totus computruisset, atque sustulisset omnium sane pestilentialissimo morbo vitam. Auf diese Weise urtheilte Boerhave über das Athemholen und die thierische Wärme, mißtrauisch gemacht durch die großen Irrthümer, welche die iatrochemische Schule begangen hatte, gegen alle Erklärungsweisen, welche die Lebensprocesse auf chemische zurückzuführen suchten.

Black hat Nichts über die Zusammensetzung der Atmosphäre geäußert, wohl aber constatirte er (1757), daß bei dem Athmen fixe Luft erzeugt wird, dieselbe, welche die ätzenden Alkalien mild macht. Er überzeugte sich davon, weil die ausgeathmete Luft, durch ein Glasrohr in Kalkwasser geblasen, dieses fällt, und er glaubte, das Athmen bestehe vorzugsweise, wenn nicht ausschließlich, in der Verwandlung der atmosphärischen Luft in fixe.

Endlich kam die Zeit, wo durch die so verschiedenartigen Bestrebungen Priestley's, Scheele's und Lavoisier's die Constitution der Atmosphäre festgestellt und die Natur ihrer einzelnen Bestandtheile genauer untersucht wurde.

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Priestley's Arbeiten, welche hierher gehören, stehen keineswegs unter sich in einem streng folgerechten Zusammenhange; er entdeckte Vieles, was auf die Zusammensetzung der Atmosphäre Bezug hat, ehe er diesen Gegenstand als eigentliches Ziel seiner Untersuchungen sich vorsetzte. Schon 1771 fand er, daß die fixe Luft, welche sich bei dem Athmen bildet und die atmo-

Digitized by Google

sphärische Luft zur Unterhaltung des Lebensprocesses untauglich macht, durch die Pflanzen in solche verwandelt wird, welche wieder zum Athmen tauglich ist, allein noch wußte er nicht, daß in der Atmosphäre Ein Bestandtheil sich befindet, der allein den Lebensproceß unterhält, und in welchen die fixe Luft von den Pflanzen umgewandelt wird. Er entdeckte 1772 in dem Stickoxyd ein Mittel, diesen Bestandtheil der Luft quantitativ zu bestimmen, ohne noch sein Vorhandensein zu ahnen; nur empirisch wies er nach, daß dieses Gas mit atmosphärischer Luft eine um so beträchtlichere Raumsverminderung hervorbringt, je weniger sie bereits durch den Athmungsproceß verdorben ist. In demselben Jahre veröffentlichte er die Entdeckung, daß, wenn man Kohlen in einem mit Wasser abgesperrten Glasgefäße durch ein Brennglas entzündet, fixe Luft entsteht; daß ein Fünftheil von der angewandten Luft hierbei in fixe Luft umgewandelt und von Kalkwasser absorbirbar wird, daß die rückständige Luft weder das Verbrennen noch das Athmen zu unterhalten fähig ist, noch von einer feuchten Mischung aus Eisenfeile und Schwefel absorbirt wird. Er betrachtete weder diese rückständige Luft als einen Bestandtheil der Atmosphäre, noch jene Luft, welche bei der Verbrennung in fixe Luft umgewandelt wurde. Schon ein Jahr früher, wie er gleichfalls 1772 veröffentlichte, hatte er sogar diesen letztern Bestandtheil der Luft ziemlich rein erhalten, durch Erhitzung des Salpeters in einem Flintenlauf, und er hatte bemerkt, daß das sich hier entwickelnde Gas die Verbrennung ungemein befördert. Erst 1774 widmete er diesem Bestandtheile der Luft nähere Aufmerksamkeit; am 1. August dieses Jahres stellte er aus dem rothen Queckſilberkalk durch Erhitzung ein Gas dar, das vom Wasser nicht absorbirt wurde, und in welchem die Verbrennung mit größerer Lebhaftigkeit, als sonst, stattfand. Priestley's erste Schlußfolgerung erinnert, zum letzten Mal, an die salpetrigen Theilchen in der Luft, welche Hooke, Mayow und Willis supponirt hatten; die Eigenschaft des neuen Gases, auf verbrennende Substanzen ähnlich wie Salpeter zu wirken, leitete ihn zuerst auf die Vermuthung, der Queckſilberkalk, aus dem es ausgetrieben worden war, möge bei seiner Bereitung (durch Erhitzen des Queckſilbers in offenen Gefäßen) etwas Salpeterartiges angezogen haben. Bei seinem Aufenthalt in Paris 1774 verschaffte er sich ganz reines Queckſilberoxyd, welches ihm dieselbe Luftart ergab. Er verglich sie mit einer andern, welche er schon früher entdeckt hatte, dem Stickoxydul, das gleichfalls die Verbrennung begünstigt, allein es war auch hiervon verschieden. Endlich prüfte er die Idee,

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Entdeckung des Sauerstoffgases.

Digitized by Google

ob das Queckſilber vielleicht bei ſeiner Bereitung dieſes Gas auf der Luft anziehe, an der Mennige, welche auf ähnliche Weiſe dargeſtellt wird, und er erhielt aus dieſer daſſelbe Gas. Er fand ſpäter, daß dieſe Luftart etwas ſchwerer iſt, als gewöhnliche Luft, und von 1775 an vertheidigte er die Anſicht, ſie ſei das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und des Verbrennens, ſie ſei reine, von Phlogiſton freie, alſo dephlogiſtiſirte Luft, und in der gemeinen Luft ſei ſie als Beſtandtheil enthalten, mit anderer Luft, phlogiſtiſirter, gemengt.

Rutherford's Entdeckung des Stickſtoffs.

In Beziehung auf dieſen andern Beſtandtheil der Luft hatte man inzwiſchen gleichfalls Fortſchritte gemacht. Prieſtley's Landsmann Rutherford zeigte 1772, daß, Hales' Anſicht (vergl. Seite 183) entgegen, die atmoſphäriſche Luft durch den Athmungsproceß nicht nur durch Beladung mit ſchädlichen Dämpfen verdorben wird, ſondern daß ſie einen Beſtandtheil in ſich enthält, welcher an und für ſich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unfähig iſt. Er ſtellte dieſen dadurch dar, daß er aus Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; der Rückſtand verlöſchte, im Widerſpruch gegen Hales' Behauptung, die Flamme und erſtickte die hineingebrachten Thiere.

Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Geordneter, als Prieſtley's Verſuche, und nach dem Ziel der Unterſuchung bewußter hinſtrebend, waren Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre. Sie ſind in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« zuſammengeſtellt, welche 1777 zuerſt gedruckt wurde, waren aber, wie Bergman in ſeinem Vorbericht erinnert, ſchon zwei Jahre früher vollendet, wornach alſo die hier zu erwähnenden Entdeckungen von

Entdeckung des Sauerſtoffs und des Stickſtoffs.

1774 und 1775 datiren. In dieſer Abhandlung ſtellt Scheele gleich nach der Einleitung den Satz auf: »Die Luft muß aus elaſtiſchen Flüſſigkeiten von zweierlei Art zuſammengeſetzt ſein.« Er beweist dies zunächſt durch eine Reihe von Verſuchen, wo durch gewiſſe (abſorbirende) Mittel ſtets nur ein Theil der atmoſphäriſchen Luft hinweggenommen wurde. In Gefäße von beſtimmtem Rauminhalt brachte er Schwefelleberſolution, eine Auflöſung von Kali, welche mit den Dämpfen von brennendem Schwefel geſättigt war, trocknende Oele, den feuchten Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit Kali, Eiſenfeile mit Waſſer und ähnliche Subſtanzen, und ſperrte die Gefäße gb; nach einiger Zeit öffnete er ſie unter Waſſer, und es fand ſich ſtets, daß jetzt weniger Luft in den Gefäßen enthalten war,

Digitized by Google

als zuerſt; es fehlten 20 bis 30 Procent der urſprünglich angewandten Luft. Dabei bildete ſich, wenn Schwefelleber als luftvermindernde Mittel angewandt wurde, Schwefelſäure Scheele erklärte ſich den Vorgang folgendermaßen: Die Luft habe das Phlogiſton, den einen Beſtandtheil des Schwefels, an ſich gezogen, wodurch der andere Beſtandtheil, die Schwefelſäure, frei geworden ſei; er glaubte zuerſt, das Phlogiſton habe die Eigenſchaft, wenn es ſich mit Luft verbinde, die Elaſticität derſelben zu vermindern, d. h. zu bewirken, daß ſie einen kleinern Raum einnimmt, als vorher. Er ſah aber auch ein, daß in dieſem Falle die bei den Verſuchen rückſtändig bleibende Luft ſpecifiſch ſchwerer ſein müſſe, als die atmoſphäriſche, weil die erſtere in dieſem Falle nur die letztere auf einen kleinern Raum zuſammendrückt und zudem noch mit Phlogiſton beladen wäre. Allein zu ſeinem Erſtaunen fand er dieſe rückſtändige Luft ſpecifiſch leichter, als die gemeine. Aus den vorhergehenden Verſuchen glaubte alſo Scheele nur ſchließen zu können, daß die Luft aus zwei von einander verſchiedenen Flüſſigkeiten beſtehe, von denen die eine (welche er verdorbene Luft nannte, weil ſie das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten kann) gar keine Neigung habe, das Phlogiſton an ſich zu ziehen, die andere hingegen »zu ſolcher Attraction eigentlich aufgelegt ſei und welche letztere zwiſchen dem dritten und vierten Theile von der ganzen Luftmaſſe ausmache«, wo aber dieſe letztere Luftart, nachdem ſie ſich mit dem Phlogiſton verbunden habe, hinkomme, ſei durch beſondere Verſuche zu beſtimmen. Er ſtellte dieſe in folgender Weiſe an. Er ließ Phosphor oder Waſſerſtoffgas in einem abgeſperrten Kolben brennen; es hatte beträchtliche Verminderung des Luftvolums Statt; wenn er ein Wachslicht oder Kohlen ſtatt des Phosphors anwandte, ſo glaubte er keine Verminderung der Luft wahrzunehmen, aber er fand, daß ſich dafür fixe Luft bildet, und zwar dem Raume nach ſo viel, als die Raumsverminderung der Luft bei den anderen Verſuchen (mit Phosphor und Waſſerſtoffgas) betrug. Wohin aber in den letzteren Fällen die verſchwindende Luft geht, konnte ſich Scheele durch das Experiment nicht deutlich machen, und ſein Drang nach einer Erklärung leitete ihn zu der verfehlten Hypotheſe, der bei der Verbrennung des Phosphors oder des Waſſerſtoffs verſchwindende Theil der Luft vereinige ſich mit dem Phlogiſton zu Wärme, welche durch das Glas hindurch entweiche.

Dieſe falſche Theorie, daß die Wärme aus Phlogiſton und einem Beſtandtheile der atmoſphäriſchen Luft zuſammengeſetzt ſei, führte ihn indeß

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und Stickstoff.

ganz folgerecht zu der Darstellung des letztern Bestandtheils. Scheele hatte die verschiedenen Veränderungen der Salpetersäure genau studirt, er glaubte, die rauchende Salpetersäure sei reine Säure mit wenig Phlogiston; er stellte diese dar, indem er Salpeter mit Vitriolöl destillirte: bei Anwendung starker Hitze entstand ein Schäumen in der Retorte und ein Gas entwickelte sich bei der Bildung der rauchenden Salpetersäure, in welchem die Verbrennung mit größerer Flamme und blendenderem Lichte statthatte, und welches mit drei Theilen solcher Luft, wie sie aus gemeiner Luft nach dem Verbrennen des Phosphors übrig bleibt, gemischt, eine der gemeinen ganz gleiche Luft gab. Hier hatte Scheele den einen Bestandtheil der Luft dargestellt, den er wegen seiner Wirkung auf brennende Körper Feuerluft nannte; er glaubte ihn bei dieser Operation durch Zersetzung der Wärme erhalten zu haben, deren einer Bestandtheil, das Phlogiston, mit der Salpetersäure rauchende Säure gebildet habe, während der andere Bestandtheil, Feuerluft, dabei frei geworden sei.

Scheele suchte nun noch nach anderen Körpern, welche so starke Affinität zum Phlogiston haben, daß sie die Wärme zersetzen können. Für einen solchen hielt er den Braunstein, von dem er 1774 bereits gezeigt hatte, daß er selbst die Salzsäure dephlogistisiren könne. Er erinnerte sich jetzt auch der damals beobachteten Erscheinung, daß bei der Erhitzung des Braunsteins mit Schwefelsäure in einem offenen Tiegel Kohlenstaub, welcher zufällig hinzukam, mit blendendem Glanze verbrannte. Er destillirte also jetzt Braunstein mit Schwefelsäure und sammelte das sich entwickelnde Gas; es war Feuerluft. Braunstein mit Phosphorsäure ergab dasselbe Gas; er glaubte es auch durch die Erhitzung von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Queckſilber ebenso rein zu erhalten, aber am besten und wohlfeilsten durch die Erhitzung des Salpeters. Stets bilde es sich hier durch Zersetzung der Wärme; bei der Darstellung aus Salpeter gehe das Phlogiston der Wärme an den Salpeter, und es entstehe ein Salz aus phlogistisirter Salpetersäure und Kali; die Feuerluft der Wärme werde frei. Ebenso reducire die Wärme den Silber-, Gold- und Queckſilberkalk; ihr Phlogiston mache diese Kalke zu Metallen, ihre Feuerluft werde frei.

Von dieser Feuerluft wies nun Scheele nach, daß sie in der Atmosphäre enthalten ist und den Theil derselben bildet, welcher bei der Verbrennung, bei dem Athmen, bei der Einwirkung von Schwefelleber u. s. w.

Digitized by Google

verſchwindet. Reine Feuerluft verſchwand gänzlich, wenn Phosphor in ihr entzündet wurde; aus Miſchungen von Feuerluft und verdorbener Luft verſchwand durch das Brennen des Phosphors gerade ſo viel dem Raume nach, als die zugeſetzte Feuerluft betragen hatte. Scheele's Arbeiten über den Sauerſtoff und den Stickſtoff.

Scheele ſchloß richtig, da die verdorbene Luft, der eine Beſtandtheil der Atmoſphäre, ſpecifiſch leichter ſei, als dieſe, müſſe die Feuerluft, der andere Beſtandtheil, ſpecifiſch ſchwerer ſein, und beſtätigte dieſe Folgerung durch directe Wägung.

Er zeigte weiter, daß nur die Feuerluft aus der Atmoſphäre bei dem Athmen verbraucht wird, und daß ſich dabei fixe Luft bildet.

Nach Scheele's Anſichten, wie er ſie 1777 ausſprach, ſtammt alſo das künſtlich darzuſtellende Sauerſtoffgas meiſt aus der Wärme, die man auf ſolche Körper wirken läßt, welche Verwandtſchaft zum Phlogiſton haben. Daß der Sauerſtoff Beſtandtheil der Metallkalke ſei, ſpricht er nicht beſtimmt aus; man könnte im Gegentheil aus vielen ſeiner Aeußerungen eher ſchließen, er glaube es nicht; allein er fand, daß ſich aus den Kalken edler Metalle Feuerluft entwickeln läßt, und außerdem äußert er ſich auch, er betrachte die Metallkalke als den Säuren ganz analog; in Hinſicht auf die letzteren aber ſpricht er aus, daß ſie alle aus der Feuerluft ihren Urſprung nehmen (vergl. Seite 17), und hiernach ſcheint es, als ob er auch in den Metallkalken einen Gehalt an Sauerſtoff vermuthet habe. — Auf ſeine theoretiſchen Anſichten über das Sauerſtoffgas werde ich weiter unten, bei der Zuſammenſtellung der verſchiedenen Meinungen über dieſen Gegenſtand, zurückkommen. Beendigen wir zuvor die Berichterſtattung über die Erkenntniß der qualitativen Zuſammenſetzung der Atmoſphäre und über die Entdeckung des Sauerſtoffs durch die Angabe von Lavoiſier's Arbeiten, welche hierher gehören.

Lavoiſier's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

In Bezug auf die erſten Unterſuchungen Lavoiſier's, welche das Verhalten der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung zum Gegenſtande haben, wurde bereits früher (Seite 145) hervorgehoben, daß Lavoiſier bis zu 1774 die Luft nicht als eine Zuſammenſetzung verſchiedener Beſtandtheile anſah. In ſeiner erſten Note von 1772 über die Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung ſchrieb er dieſe geradezu einer Abſorption von Luft, nicht eines einzelnen Beſtandtheils der Luft, zu. — In ſeinen Opuscules physiques et chymiques (1774) leitet er ſeine

Digitized by Google

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung damit ein, daß er sagt, wie er auf die Vermuthung gekommen sei, die Luft des Dunstkreises oder eine in der Luft befindliche elastische Flüssigkeit könne sich mit den Metallen vereinigen; und er schließt die Mittheilung dieser Versuche mit der Bemerkung, die in der Luft verbreitete, bindbare elastische Flüssigkeit möge vielleicht zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten in veränderlicher Menge vorhanden sein. Allein nirgends findet sich damals noch eine genauere Ansicht über diesen etwaigen Bestandtheil der Luft bei ihm ausgesprochen. In derselben Schrift theilte er Versuche über die Verbrennung des Phosphors in abgeschlossener Luft mit; der Raum derselben würde dadurch höchstens um ein Fünftheil vermindert. Lavoisier untersuchte, was die Ursache davon sein möge, daß die Luft nicht ganz absorbirt wird; er glaubte zuerst, der Phosphor brenne nur so lange, als noch Wasser in der Luft aufgelöst sei; Versuche, wo er die Luft während des Verbrennens feucht erhielt, zeigten ihm das Irrige seiner Meinung. Er kam indeß auch wieder nur zu dem Schluß, die atmosphärische Luft oder eine in ihr befindliche elastische Flüssigkeit trete dem Phosphor bei dem Verbrennen zu, ohne über diese letztere zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen.

Am 1. August 1774 entdeckte Priestley das Sauerstoffgas; er kam bald darauf nach Paris und machte Lavoisier mit dieser Entdeckung bekannt. Im November desselben Jahres las Lavoisier vor der Pariser Akademie eine Abhandlung sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, und hier äußerte er sich zuerst bestimmter über die Zusammensetzung der Luft aus zwei verschiedenen Gasen. Er sagt hier, die Luft, welche sich mit dem Zinn bei der Calcination verbinde, könne hinsichtlich ihres specifischen Gewichts von der gemeinen Luft nicht sehr verschieden sein, da bei der Verkalkung des Zinns in verschlossenen Retorten (vergleiche Seite 305 im I. Theil) die nach dem Oeffnen derselben eindringende gemeine Luft gerade so viel wiege, als das Zinn durch die Verkalkung an Gewicht zugenommen habe. Doch habe er Gründe, zu glauben, der Theil der Luft, welcher bei der Verkalkung an das Zinn trete, sei etwas specifisch schwerer, als die gemeine Luft, die bei der Verkalkung zurückbleibende Luft etwas specifisch leichter. Er sei auf die Muthmaßung gekommen, die gemeine Luft sei zusammengesetzt, und Versuche über die Verkalkung und Reduction des Quecksilbers haben ihn sehr in dieser Meinung bestärkt. Er glaube verkündigen zu können, daß nicht die ganze atmosphärische Luft zum

Digitized by Google

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Athmen tauglich sei, sondern nur der Bestandtheil derselben, welcher bei der Verkalkung der Metalle an diese trete; der andere Bestandtheil sei eine mofette, welche weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten könne.

Hier ist mit keinem Worte auf die Mittheilung Bezug genommen, welche ihm Priestley über die Entwicklung eines Gases bei der Reduction des Queckſilberkalkes durch bloße Hitze gemacht hatte. Dies wird noch auffallender, wenn man die Abhandlung durchgeht, welche Lavoisier um Ostern 1775 vor der Akademie sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination las. Hier ist förmlich ein Weg angegeben, auf welchem Lavoisier zu den Resultaten gelangt, die ihm Priestley mitgetheilt hatte; er reducirt Queckſilberkalk mit Kohle, und erhält fixe Luft, wie bei der Reduction anderer Metalle; er reducirt Queckſilberkalk durch bloße Hitze und findet mit Erstauuen, daß die ſich entwickelnde Luft (die schon von Priestley als eigenthümlich erkannte Luft) nicht fixe Luft ist, daß ſie das Athmen und das Verbrennen ausgezeichnet unterhält; und er ſchließt, daß ſie der Bestandtheil der Atmoſphäre ſei, welcher das Athmen und Verbrennen unterhält und bei der Calcination der Metalle ſich mit ihnen vereinigt.

Einige Jahre hindurch bezeichnete Lavoisier das Sauerſtoffgas gewöhnlich als die Luft, welche Priestley dephlogiſtiſirte genannt habe, ohne dieſen als Entdecker zu nennen. In den Memoiren der Pariſer Akademie für 1782 findet ſich aber eine Abhandlung über die Anwendung des Sauerſtoffgases zur Vermehrung der Hitze, und hierin ſagt Lavoisier: »Man wird ſich erinnern, daß ich in der Oſterſitzung 1775 dem Publikum die Entdeckung einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher mit Herrn Trudaine gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch ganz unbekannt war und die wir durch Reduction des Mercurius praecipitatus per se erhalten hatten. Herr Prieſtley, der dieſe Luftart beinahe zu gleicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube ſelbſt noch wohl vor mir, nennt ſie dephlogiſtiſirte Luft« *).

*) Prieſtley äußert ſich über Lavoisier's Anſprüche in ſeiner letzten Schrift: The doctrine of Phlogiston established etc. (1800), bei Gelegenheit einer andern Reclamation: Now that I am on the subject of the right of discoveries, I will, as the Spaniards say, leave no ink of this kind in my inkhorn, hoping it will be the last time that I shall have any occasion to trouble the public about it. Mr. Lavoisier says (Elements

Digitized by Google

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Von 1775 an betrachtete Lavoisier die atmosphärische Luft als aus Sauerstoffgas und Stickgas zusammengesetzt, und diese Ansicht über die Atmosphäre kann seit dieser Zeit als von den bedeutendsten Repräsentanten aller Parteien in der Chemie anerkannt betrachtet werden, so verschieden auch damals noch die Meinungen über den eigentlichen Unterschied zwischen Sauerstoffgas und Stickgas waren. Wir können somit die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der gemeinen Luft hier schließen (was die Kohlensäure in ihr angeht, werde ich bei der Geschichte dieses Körpers über den Nachweis desselben in der Luft das Genauere mittheilen). Wir wollen jetzt noch Einiges über die Darstellung, Benennung und Anwendung der Bestandtheile der Luft, über ihr quantitatives Vorkommen in der Atmosphäre und über die theoretischen Ansichten in Betreff derselben durchgehen.

Bereitung des Sauerstoffs.

Den Sauerstoff, dessen Dasein in der Atmosphäre durch Mayow gemuthmaßt, durch Priestley, Scheele und Lavoisier bewiesen wurde, und dessen isolirte Darstellung die beiden Ersteren entdeckten, nachdem ihn schon Hales 1727 aus Mennige (vergl. Seite 140), Priestley 1771 aus Salpeter (vergl. Seite 199), und Bayen 1774 aus Quecksilberoxyd (vergl. Seite 145 f.) entwickelt hatten, ohne seine Eigenthümlichkeit zu erkennen — den Sauerstoff bereitete Priestley 1774 aus Quecksilberoxyd und aus Mennige, später (wie er 1775) aus Salpeter und (wie er

---

of chemistry, English translation, p. 36): »This species of air (meaning dephlogisticated) was discovered almost at the same time by Mr. Priestley, Mr. Scheele and myself.« The case was this: Having made the discovery some time before I was in Paris in 1774, I mentioned it at the table of Mr. Lavoisier, when most of the philosophical people in the city were present; saying that it was a kind of air in which a candle burned much better than in common air, but I had not then given it any name. At this all the company, et Mr. et Madame Lavoisier as much as any, expressed great surprise; I told them I had gotten it from praecipitate per se and also from red lead. Speaking French very imperfectly and being little acquainted with the terms of chemistry, I said plomb rouge, which was not unterstood till M. Macquer said: »I must mean minium.« — Mr. Scheele's discovery was certainly independent of mine, though I believe not made quite so early.

Digitized by Google

1779 veröffentlichte) aus Braunſtein. Scheele gab (1777) als Mittel, ihn zu erhalten, die Oxyde edler Metalle, Salpeter und Braunſtein an; der letztere gebe ſie beim Erhitzen für ſich und auch mit Schwefelſäure. Lavoiſier bereitete ſie gleichfalls aus dieſen Subſtanzen; aus chlorſaurem Kali erhielt es zuerſt Bertholet 1785.

Anwendung zur Wärmeerzeugung.

Daß das Sauerſtoffgas das Verbrennen ausgezeichnet unterhält, ließ es zuerſt von Prieſtley als eine eigenthümliche Luftart erkannt werden; Prieſtley ſchlug auch bereits (1775) vor, es zur Hervorbringung ſehr hoher Temperaturen anzuwenden; Lavoiſier beſchrieb in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1782 einen Apparat zu dieſem Zweck, und in denen für 1783 eine große Menge damit angeſtellter Verſuche.

Anſichten über das Athmen.

Daß nur der Sauerſtoff in der Atmoſphäre zur Unterhaltung des Verbrennens beiträgt, bewies beſonders Lavoiſier (vergl. die Geſchichte der Verbrennungstheorien in dieſem Theile). Daß der Sauerſtoff das Athmen vollkommener unterhält, als die gemeine Luft, fand Prieſtley 1775, welcher ſchon vorher das von Black gefundene Reſultat, daß ſich bei dem Athmen fixe Luft bildet, beſtätigt hatte. Prieſtley erklärte die Erſcheinung, daß die Luft durch das Athmen unfähig gemacht wird, dieſen Proceß weiter zu unterhalten, durch die Annahme, es verbinde ſich hierbei, wie bei der Verbrennung, Phlogiſton mit dem Sauerſtoff in der Luft, welcher letztere nur eine gewiſſe Menge von Phlogiſton aufzunehmen im Stande ſei; er behauptete (1776), daß der Sauerſtoff dem Blute durch ſeine Action in der Lunge auf daſſelbe die röthere Farbe ertheile. Die Bildung der fixen Luft bei dem Athmen bewies auch Scheele 1777. Von demſelben Jahre datirt Lavoiſier's Abhandlung sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. Lavoiſier zeigte hier, daß der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft bei dem Athmen in ein nahe gleiches Volum fixer Luft verwandelt werde; er glaubte, in zweierlei Weiſe laſſe ſich dies erklären, entweder nehme der Sauerſtoff in der Lunge Kohlenſtoff aus dem Blute auf und verwandle ſich in fixe Luft (dieſe Umwandlung gehe in der Lunge vor ſich), oder der Sauerſtoff werde in der Lunge von dem Blute abſorbirt, während zugleich ein entſprechendes Volum Kohlenſäure aus dem Blute ſich entwickle (die Bildung der Kohlenſäure finde nicht ausſchließlich in der Lunge Statt). Lavoiſier hielt das Letztere für wahrſcheinlicher, daß nämlich der Sauerſtoff nicht

Digitized by Google

Lavoisier's Ansichten über das Athmen.

sogleich aus der Lunge als Kohlensäure wieder austrete, sondern von dem Blute aufgenommen werde und seinem Kreislauf folge, und zwar, weil das Blut nach seinem Durchgange durch die Lunge eine hochrothe Farbe habe, welche eine Aufnahme von Sauerstoff nachweise; das Blut werde durch die Vereinigung mit Sauerstoff röther, sowie auch Eisen, Quecksilber und Blei mit Sauerstoff rothe Verbindungen geben. — In einer Abhandlung über die Wärme, welche Lavoisier und La Place 1783 publicirten, sprachen sie ihre Ansicht aus, daß die thierische Wärme, wenigstens größtentheils, von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch die Umwandlung des Sauerstoffs in fixe Luft bei dem Athmen erzeugt werde. Lavoisier vereinigte sich sodann mit Seguin zu Versuchen über die Respiration und Perspiration; in einer vor der Pariser Akademie 1790 gelesenen Abhandlung betrachtete er die Wärmeerzeugung in dem Thierkörper als nur durch eine langsame Verbrennung hervorgebracht; er entwickelte hier bereits, wie in dem Körper des Menschen in kalten Gegenden mehr Wärme erzeugt werden müsse, als in warmen, damit die Temperatur desselben immer gleich bleibe, und wie dieses dadurch bewerkstelligt werde, daß die kältere Luft dichter sei, und also mehr Sauerstoff in derselben Zeit in die Lungen aufgenommen werde. — Die Arbeiten Lavoisier's und Seguin's eröffnen die Ansichten und Discussionen über die Respiration, welche als neuere und noch gegenwärtig die Naturforscher beschäftigende außer unserem Kreise der Berichterstattung liegen.

Entwicklung des Sauerstoffs durch Pflanzen.

Priestley fand 1771, daß fixe Luft durch in ihr befindliche grüne Pflanzen die Fähigkeit erhält, die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten, daß diese Veränderung jedoch nur bei dem Tageslichte vor sich geht. Die Entwicklung von Sauerstoffgas aus grünenden Pflanzen untersuchten zunächst hauptsächlich Ingenhouß (1779) und Senebier (1782).

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

In welchen Mengenverhältnissen die beiden Bestandtheile der Luft in ihr enthalten sind, wurde sogleich nach der Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre mit Eifer untersucht. Schon vor der Entdeckung des Sauerstoffgases, 1772, fand Priestley, daß das Salpetergas sich um so stärker mit Luft verdichtet, je weniger die letztere bereits durch Athmen und Verbrennen verdorben ist, und er schlug das erstere Gas bereits damals vor, um die Güte der atmosphärischen Luft zu prüfen. Er versicherte, mittelst

Digitized by Google

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

desſelben einen Unterſchied in der Reinheit der Luft in ſeinem Laboratorium, wo mehrere Menſchen geathmet hatten, und der Luft außerhalb desſelben nachgewieſen zu haben. Nach der Entdeckung des Sauerſtoffgaſes beſtimmten die Menge desſelben in der Atmoſphäre zuerſt hauptſächlich Fontana*) (Descrizioni ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrita dell' aria, 1774) und Landriani (Ricerche fisiche intorno alla salubrita dell' aria, 1775). Beide bedienten ſich des Salpetergaſes als Prüfungsmittels; Inſtrumente zu dieſem Zwecke erhielten von Landriani die Bezeichnung Eudiometer, das mit Salpetergas wurde als das Fontana'ſche unterſchieden. Nach den Reſultaten, welche man zu jener Zeit erhielt, ſetzte man die in der Luft enthaltene Sauerſtoffmenge zu 25 bis 18 Volumprocenten feſt. Landriani verſicherte, das Eudiometer gebe ihm immer den Sauerſtoffgehalt ſo an, wie es die tägliche Erfahrung erwarten laſſe, bei geſundem Wetter ſei mehr, bei ungeſundem weniger Sauerſtoffgas in ihr enthalten; und an verſchiedenen Orten fand man die Güte der Luft ſo verſchieden, daß Magelhaens 1777 äußerte, es ſei jetzt ein weſentliches Erforderniß, die Luft an einem Orte auf ihren Sauerſtoffgehalt zu prüfen, ehe man eine Niederlaſſung oder auch nur die Erbauung eines Landhauſes ausführe.

Scheele wandte andere Mittel an, den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre zu beſtimmen. Er entfernte ihn (Abhandlung über Luft und Feuer, 1777) mittelſt einer Auflöſung von Schwefelleber, mittelſt langſam oder ſchnell verbrennenden Phosphors, mittelſt Eiſenoxyduls, welches aus Eiſenvitriol friſch gefällt und in Waſſer ſuspendirt war; er fand ſo die Luftverminderung (den Sauerſtoffgehalt) zu 25 bis 33 Volumprocenten. — Während des Jahres 1778 ſtellte er fortwährend Verſuche über den Sauerſtoffgehalt der Luft an, und wandte jetzt als eudiometriſches Mittel eine

*) Felix Fontana, geboren 1730 zu Pomarolo bei Roveredo in Tyrol, ſtudirte auf den Schulen zu Roveredo und Verona, und dann auf den Univerſitäten zu Padua und Bologna. Er wurde Profeſſor der Phyſik an der Univerſität zu Piſa, und ſpäter als Profeſſor der Mathematik und Director des Naturalienkabinets nach Florenz berufen. Er ſtarb 1805. Von ihm erſchienen noch: Opuscoli scientifici (1783); Recherches physiques sur la nature de l'air nitreux et de l'air dephlogistiqué (1776); Traité sur le venin de la vipère, sur les poisons américains, sur le laurier cerise et sur quelques autres poisons végétaux (1781); und einzelne Abhandlungen in den Memorie di matematica e fisica della (zu Verona gegründeten) Societa italiana, den Abhandlungen der Turiner Akademie, den Philosophical transactions, den Annales de Chimie, dem Journal de Physique u. a.

Digitized by Google

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Mischung aus Eisenfeile, Schwefel und Luft an; als Resultat glaubte er erhalten zu haben, daß die Luft $^{27}/_{33}$ oder etwa 27 Volumprocente Sauerstoff enthalte.

Lavoisier äußert in seiner Abhandlung über den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure (1776), daß die Luft $^1/_4$ ihres Volums (25 Procente) Sauerstoff enthalte. In seinen Versuchen über die Bildung der Phosphorsäure (1777) ergab sich ihm zwar bei der Verbrennung des Phosphors in gemeiner Luft immer nur eine Verminderung um $^1/_5$ ihres Volums, allein er beharrte doch bei seiner frühern Annahme. In seiner Abhandlung über das Athmen (gleichfalls 1777) giebt er den Sauerstoffgehalt zu $^1/_5$, in der über die Verbrennung von Kerzen in der Luft (in demselben Jahre) wieder zu $^1/_4$ an. In Versuchen, welche er mittelst des Salpetergaseudiometers anstellte, erhielt er übereinstimmend 25 Volumprocente Sauerstoffgas aus der Luft. In einer Abhandlung, welche die Mémoires de l'Academie royale de médecine pour les années 1782 et 1783 (1787 publicirt) enthalten, und die über die Veränderungen der Luft unter dem Einflusse vieler Menschen handelt, giebt Lavoisier das normale Verhältniß zu 27 bis 28 Volume Sauerstoff auf 73 bis 72 Volume Stickgas an. In der obern Luft aus einem Krankenzimmer in einem großen Hospital fand er $18^1/_2$ Volumprocente, in der aus einem Theater bei gefülltem Hause 21 Volumprocente Sauerstoffgas.

So blieb noch immer eine große Unsicherheit hinsichtlich des normalen Sauerstoffgehalts der Luft, und sehr verschieden ausfallende Angaben konnten nicht als falsche zurückgewiesen werden. So erklärte man sich die gesundere Lage der Seestädte nach Versuchen von Ingenhouß, welche für die Seeluft einen beträchtlich höhern Gehalt an Sauerstoff ergaben, als für die des Binnenlandes, und das Ungesunde der Krankenzimmer nach Versuchen von Sigaud de la Fond, welcher stets in dieser weniger Sauerstoff, als in der gemeinen Luft fand; so wunderte man sich sehr, daß das gelbe Fieber auf Martinique zu einer Zeit herrschen konnte, wo doch nach eines Engländers Davidson Versuchen die Luft dort 67 Volumprocente Lebensluft enthielt. Solche Resultate ergab das damals vorzugsweise angewandte Salpetergaseudiometer; die Fehlerquellen desselben untersuchte gründlich zuerst Cavendish (1783), und stellte fest, daß die bisher gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Luft nur in Versuchsfehlern ihren Grund hatten, und daß das Verhältniß der Bestand-

Digitized by Google

theile der Atmoſphäre conſtant iſt. Er ſchloß aus ſeinen Beobachtungen, die Luft enthalte 20,84 Volumprocente Sauerſtoffgas. Daß das Zuſammenſetzungsverhältniß der Luft conſtant ſei, wurde bald beſtätigt, wenn auch einzelne Chemiker den Sauerſtoffgehalt etwas abweichend von Cavendiſh's Reſultate fanden. Ueber den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre.

Durch Cavendiſh's Verſuche war man auf die Unſicherheit des Salpetergaseudiometers aufmerkſam geworden, und obgleich dieſer Gelehrte ſelbſt ſich noch deſſelben bediente, fanden doch jetzt Vorſchläge zur Benutzung anderer Hülfsmittel mehr Aufmerkſamkeit. Die ſchon von Scheele angewandten Subſtanzen zur Sauerſtoffabſorption wurden verſucht; ſo ſchlugen Guyton de Morveau (1788) Schwefelleberlöſung, Achard (1784), Seguin (1791), Reboul (1792) u. A. raſch verbrennenden, Berthollet (1795) und Gren (1798) langſam verbrennenden Phosphor als eudiometriſche Mittel vor; Volta*) benutzte ſchon 1778 das Waſſerſtoffgas als ſolches. Wir übergehen hier die anderen zahlreichen Vorſchläge, welche damals noch gemacht wurden, und namentlich die im jetzigen Jahrhundert veröffentlichten; unter den erſteren ſind manche, welche erſt viel ſpäter wieder als neue vorgebracht wurden; ſo gab ſchon 1784 ein Spanier Luzuriaga an, ſie durch Schütteln mit Bleikörnern vollſtändig zu zerlegen.

---

*) Alexander Volta, geboren zu Como 1745, wandte ſich früh den Naturwiſſenſchaften und namentlich der Unterſuchung der Elektricität zu. Seine Entdeckungen des Elektrophors (1775), des Condenſators (1782), der nach ihm benannten Säule (1800) u. A. machen ſeinen Namen unſterblich. — Seit 1774 war Volta Profeſſor der Phyſik zu Pavia; 1801 von Napoleon nach Paris berufen, wurde er von dieſem zum Grafen ernannt und in jeder Weiſe ausgezeichnet. Nach dreißigjährigem Wirken an der Univerſität zu Pavia gab er ſeine Lehrſtelle auf; zum Senator des damals beſtehenden Königreichs Italien ernannt, beſchäftigte er ſich jetzt weniger mit naturhiſtoriſchen Unterſuchungen. 1815 wurde ihm das Amt eines Directors der philoſophiſchen Studien zu Pavia übertragen. Seine letzten Jahre verlebte er zu Como, wo er 1826 ſtarb. Seine Schriften, ſoweit ſie für die Chemie ſpecielles Intereſſe haben, ſind: Proposizioni ed esperienze di äerologia (1776), und Lettera sull' aria inflammabile nativa delle paludi (zuerſt 1776 erſchienen); chemiſche Abhandlungen von ihm finden ſich noch in Brugnatelli's Annali di Chimica. Eine Collezione delle opere del conte Alessandro Volta erſchien 1816 in fünf Bänden, durch Vincenzo Antinori beſorgt.

Digitized by Google

Benennungen des Sauerstoffs.

Was die Benennungen des Sauerstoffgases betrifft, so bezeichnete es Priestley (1775) als dephlogistisirte Luft, welchen Namen die meisten Anhänger der Phlogistontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft. Condorcet, welcher die geschichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariser Akademie damals schrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein. Andere bezeichneten das Sauerstoffgas als principium sorbile, das absorbirbare Princip der Luft, im Gegensatz zu dem Stickstoff; so namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoisier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte nenne, oder durch Umschreibungen, so 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, sagte er, er wolle den gemeinsamen Bestandtheil derselben, die sogenannte dephlogistisirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechischen Ausdruck vorziehen sollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlensäure, welche sich in den Memoiren der Pariser Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Substanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und seit dieser Zeit ist dieser Ausdruck in dem antiphlogistischen Systeme in Gebrauch.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Die theoretischen Ansichten über den Sauerstoff waren in der ersten Zeit nach seiner Entdeckung sehr verworren. Priestley glaubte, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlensäure, welche beiden letzteren Substanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zusammensetzung des Sauerstoffgases; zuerst meinte er, es sei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpetersäure und wenig Phlogiston; dann, es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder sonst etwas umgeändert sei; nachher, es enthalte wenig Phlogiston, eine, vielleicht eisenartige, Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; und zuletzt ver-

Digitized by Google

warf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas zuerst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Digitized by Google

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs.

Eine ähnliche Confusion, wie in den theoretischen Ansichten über den Sauerstoff, herrschte bei den Phlogistikern darüber, als was das Stickgas zu betrachten sei. Wir sahen oben, daß dieser Stoff — welchen schon Mayow (Seite 194) 1669 aus der atmosphärischen Luft durch Absorption der in ihr durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und Hawksbee (S. 196) 1710 aus der Luft durch die Einwirkung glühender Metalle dargestellt hatten — von Rutherford (Seite 200) 1772 als eine eigenthümliche Luftart erkannt wurde. Priestley und genauer Scheele und Lavoisier untersuchten sie zunächst; sie fanden sie leichter als gemeine Luft und ermittelten ihr Verhalten zu anderen Körpern. Sie bereiteten das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorbirenlassen des Sauerstoffs. Fourcroy entdeckte es (1788) in den Schwimmblasen von Fischen und zeigte, daß es ein Bestandtheil aller thierischen Stoffe sei, was namentlich Berthollet (1791) bestätigte, welcher auch zur Gewinnung desselben das Erhitzen von thierischen Theilen mit Salpetersäure vorschlug.

Benennungen des Stickstoffs.

Die Gasart nun, welche mit Sauerstoff die atmosphärische Luft constituirt, nannte Priestley (1775) phlogistisirte Luft, Scheele (1777) verdorbene Luft. Oft wurde sie auch, wie die Kohlensäure, mit welcher sie die erstickende Eigenschaft theilt, mephitische Luft genannt. Nach der Entdeckung, daß sie in die Zusammensetzung der Salpetersäure eingeht, schlug Chaptal dafür den Namen Nitrogène vor; nachdem man sie in dem Ammoniak als Bestandtheil kennen gelernt hatte, wollte sie Fourcroy Alcaligène genannt wissen. Lavoisier bezeichnete sie anfangs als mofette atmospherique, seit der Einführung der neuern Nomenclatur aber (1787) als Azote.

Diese letzte Benennung (aus dem α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) wählte Lavoisier, um an die erstickende Eigenschaft des fraglichen Gases zu erinnern. Das Wort Azot ist indeß in der Chemie schon viel länger gebraucht, aber in einem andern Sinne. Unter Azot, Azoth oder auch Azoe (denn so verschieden wird das Wort geschrieben) verstanden die Alchemisten die hypothetische Substanz, welche sonst Mercur der Weisen heißt (vergl. Seite 224 f. im II. Theil); seltener den Körper, welchen man aus dem Mercur der Weisen darstellen wollte, den Stein der Weisen selbst. Das Wort Azoth findet sich in den alchemistischen Schriften seit dem 13. Jahrhundert; es ist ungewiß, woher es stammt.

Digitized by Google

Benennungen des Stickstoffs.

Nach Einigen soll es ein chaldäisches, oder hebräisches, oder arabisches Wort sein, welches ganz dasselbe bedeute, wie Queckſilber, und Libavius führte zur Unterſtützung dieſer Meinung an, daß die Spanier zu ſeiner Zeit das Queckſilber manchmal Azogue, offenbar aus Azoc entſtanden, genannt hätten, welches Wort von den Arabern ihnen zugekommen ſei. Andere leiten es ſo ab, daß der Mercur der Weiſen, als der Erzeuger des Steins der Weiſen und ſomit als Inbegriff alles Heils (vergl. die Geſchichte der Alchemie im II. Theil, Seite 182), durch den Anfangsbuchſtaben faſt aller Alphabete (A) und die letzten Buchſtaben des lateiniſchen, griechiſchen und hebräiſchen Alphabets (Z, O, TH) bezeichnet worden ſei, um ausdrücklich anzudeuten, daß er alles Andere in ſich enthalte. Wieder Andere meinen, das Wort komme aus dem Griechiſchen, und der Mercur der Weiſen ſei nach ſeiner wirklichen Darſtellung das *μυστήριον ἄξωτον* (secretum denudatum, enthülltes Geheimniß) genannt worden, abgekürzt Azot. — Das Wort wird übrigens in einigen alchemiſtiſchen Schriften ſehr willkürlich gebraucht; ſo bedeutet es bei Paracelſus manchmal ein Hülfsmittel gegen Zauberei, welches ſo kräftig ſei, daß man ſelbſt den Teufel damit verjagen könne, und in einer andern Schrift, welche Paracelſus Azoth betitelt hat, ſoll ihm (nach Ausſage der nächſten Nachfolger des Verfaſſers) der Collectivbegriff der Entſtehung, des Falles und der Wiederauferſtehung des Menſchengeſchlechts untergelegt ſein. Der Gebrauch des Wortes als eines mit »Mercur der Weiſen« gleichbedeutenden war indeß der bei weitem häufigere.

Theoretiſche Anſichten über den Stickſtoff.

Wir wollen ſchon an dieſem Orte die verſchiedenen Anſichten über die Conſtitution des Stickſtoffs einſchalten, obgleich dieſe weſentlich durch die erſt nachher zu beſprechende Entdeckung des Stickſtoffgehalts in der Salpeterſäure (1784) und im Ammoniak (1785) bedingt wurden.

Die früheſte Anſicht über die Natur des Stickgaſes war die, daß es aus atmoſphäriſcher Luft oder aus Sauerſtoffluft beſtehe, welche mit Phlogiſton überladen ſei (die atmoſphäriſche Luft ſelbſt hielt man für theilweiſe phlogiſtiſirtes Sauerſtoffgas). Dieſe Anſicht, welche ſich der ſeither herrſchenden anſchloß, daß die Luft durch Aufnahme von Phlogiſton aus athmenden Thieren oder brennenden Subſtanzen zur weitern Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig gemacht werde — ſprach Prieſtley 1774 aus, und die meiſten Anhänger der Phlogiſtontheorie folgten ihm. Die Ver-

Digitized by Google

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

wirrung, welche über Kohlensäure und Stickgas herrschte (beide bezeichnete man, wie schon bemerkt, als mephitische Luft), trug wesentlich dazu bei, daß diese falsche Annahme sich länger erhielt, als es sonst wohl der Fall gewesen wäre. Gren suchte 1786 zu zeigen, daß ein gewisses Volum Luft bei der Aufnahme von Phlogiston (indem man z. B. Phosphor in ihm verbrenne) nothwendig kleiner werden müsse, da eine Gewichtsverminderung durch Aufnahme des negativ schweren Phlogistons (vergl. Seite 150) mit einer Volumsverminderung verbunden sein müsse. Meist nahm man an, es bilde sich Kohlensäure, wenn mehr Phlogiston, Stickgas, wenn weniger davon sich mit reiner Luft vereinige; so meinte z. B. Watt zu jener Zeit, und damit stimmte Volta's Ansicht überein, wonach der Stickstoff aus der Uebersättigung der Kohlensäure mit Phlogiston hervorgehen sollte. Cavendish, welcher 1784 fand, daß sich aus der Vereinigung des Stickgases mit dem Sauerstoff Salpetersäure bildet, war der Meinung, nach der phlogistischen Theorie lasse sich die Erscheinung so erklären, daß man den Stickstoff als phlogistisirte Salpetersäure betrachte; wie die Schwefelsäure durch Aufnahme von Phlogiston in schweflige Säure und Schwefel übergehe, welcher letztere sein Phlogiston an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgebe, so bilde die Salpetersäure entsprechend durch Verbindung mit Phlogiston salpetrige Säure und Salpetergas und Stickstoff. Auch Bergman und Scheele waren der Ansicht, der Stickstoff sei Salpetersäure, welche durch Aufnahme von Phlogiston luftförmig gemacht worden sei.

Die Ansichten der Antiphlogistiker in Betreff dieses Gegenstandes waren von Anfang an viel klarer. Zwar äußerte Lavoisier 1774 bei Gelegenheit, daß er die Zusammensetzung der gemeinen Luft aus zwei verschiedenen Gasarten besprach, er vermuthe, daß der Bestandtheil der Luft, welcher das Athmen nicht unterhalten könne, selbst sehr zusammengesetzt sei, allein er behandelte ihn doch in seinen folgenden Arbeiten stets als einen einfachen Körper, und in der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde er den Elementen zugerechnet.

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

Zweifel an der chemischen Einfachheit des Stickstoffs veranlaßten indeß damals bei mehreren Chemikern die Beobachtungen, welche man über eine anscheinende Verwandlung des Wassers in Stickgas gemacht hatte. Priestley hatte 1774 gefunden, daß, wenn man Wasserdämpfe durch eine glühende irdene Röhre leitet, (unreines) Stickgas zum Vorschein kommt. Diese

Digitized by Google

Angebliche Verwandlung des Waſſers in Stickgas.

Verſuche wurden vielfach wiederholt; Weſtrumb folgerte 1785 daraus, das Waſſer gehe durch Vereinigung mit Feuermaterie in Stickgas über; ebenſo Achard zu derſelben Zeit. Auch Trommsdorff 1792, Wiegleb 1796, Wurzer 1798 und Andere glaubten an dieſe Verwandlung des Waſſers in Stickgas, und wollten dieſe auch beobachtet haben, wenn ſie Waſſerdämpfe durch glühende Glas- oder Metallröhren ſtreichen ließen, obgleich von Hauch ſchon 1793 und abermals 1799 zeigte, daß dieſer Erfolg nur bei der Anwendung von poröſen Röhren, nicht bei der von metallenen oder gläſernen, wenn man auch poröſe Thonröhren in dieſe hineinlegt, ſtattfindet. Deimann, Paets van Troostwyk und Lauwerenburgh erklärten bereits 1798 die Erſcheinung als darauf beruhend, daß Luft in die poröſe Röhre von außen eindringe und zwar mehr Stickgas, als die atmoſphäriſche Luft enthalte, weil ihr Sauerſtoffgehalt vorher durch die glühenden Kohlen, womit man die poröſe Röhre umgebe, vermindert werde. Girtanner ſuchte hingegen 1800 zu zeigen, die Bildung von Stickgas beruhe darauf, daß die erdige Subſtanz der Röhre dem Waſſer Sauerſtoff entziehe; Stickſtoff ſei aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, enthalte aber von dem letztern weniger, als Waſſer. Dieſer Meinung ſtimmten nur wenige Chemiker bei, von bemerkenswerthen Autoritäten nur der Mathematiker J. T. Mayer, welcher ſich ſchon früher in gleichem Sinne geäußert hatte und 1800 berechnen wollte, daß 100 Stickſtoff aus 79 Sauerſtoff und 21 Waſſerſtoff beſtehen. Die holländiſchen Chemiker zeigten hierauf nochmals 1800 die Urſache der anſcheinenden Stickſtoffbildung und die Unrichtigkeit der Girtanner'ſchen Anſicht, und ihr Ausſpruch wurde durch den Berthollet's und die Zuſtimmung faſt aller Chemiker beſtätigt.

So endigte dieſer Streit, in welchem noch die Namen vieler Chemiker figurirten, deren Aufzählung hier zu weitläufig ſein würde. Der Stickſtoff wurde jetzt faſt allgemein für eine chemiſch einfache Subſtanz gehalten, bis H. Davy (1808) bei Verſuchen über die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak zu der Vermuthung kam, der Stickſtoff enthalte Sauerſtoff. Wenn Davy aber auch dieſe Vermuthung zu einer Zeit mit ziemlicher Zuverſicht ausſprach, ſo bekannte er doch auch bald, daß ſie ſtarke Zweifel zulaſſe, und Verſuche, welche er 1809 über die Zerlegung des Stickgaſes anſtellte, gaben kein für dieſe Vermuthung günſtiges Reſultat. Doch ſchien dieſe mehreren Chemikern ziemlich begründet, namentlich da jetzt in

Digitized by Google

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

den fixen Alkalien ein Sauerstoffgehalt nachgewiesen war, den man nun auch in dem Ammoniak der Analogie wegen voraussetzte, und da dieses sich nur in Stickstoff und Wasserstoff zerlegen läßt, so suchte man den Sauerstoffgehalt in dem erstern dieser Bestandtheile, oder in beiden. Auch die Bildung des Ammoniumamalgams (vergl. daselbst) betrachtete man als unzweifelhaft auf einer Reduction des Ammoniaks beruhend, und als einen Beweis für den Sauerstoffgehalt desselben. Berzelius namentlich, auf diese und hauptsächlich noch auf stöchiometrische Betrachtungen gestützt, stellte 1810 die Hypothese auf, Wasserstoff und Stickstoff seien Oxydationsstufen eines und desselben metallischen Körpers, des Ammoniums; diese Vermuthung vertauschte er bald mit einer andern, wornach der Stickstoff das erste Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, sein sollte. Ich werde auf diese Ansichten, welche Berzelius selbst um 1820 gegen die jetzt noch herrschende, wonach der Stickstoff ein chemisch einfacher Körper ist, aufgegeben hat, weiter unten bei der Geschichte des Ammoniaks noch einmal zurückkommen.

Wenden wir uns jetzt dazu, wie man den Stickstoff als einen Bestandtheil der Ammoniak- und der Salpetersäureverbindungen erkennen lernte und wie diese Verbindungen selbst bekannt wurden.

Digitized by Google

Stickſtoff; Salpeterſäure; Ammoniak.

Die Erkenntniß der Salpeterſäure und der verſchiedenen Oxydationsſtufen des Stickſtoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Bekanntwerden des Salpeters müſſen wir hier zuerſt hiſtoriſch unterſuchen. Erkenntniß der salpeterſauren Verbindungen.

Es iſt kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer den Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beachteten ſalzartigen Stoffe beſchrieben werden, wird keines Salzes gedacht, welches man mit einiger Wahrſcheinlichkeit der Beſchreibung nach für Salpeter halten, keiner Eigenſchaft eines Salzes, welche man vorzugsweiſe auf Salpeter beziehen könnte. Man mag den ſalpetrigen Mauerbeſchlag bemerkt haben, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahrgenommen, denn die Eigenſchaft deſſelben, welche am erſten hätte bemerkt werden müſſen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre ſicher nicht ohne Erwähnung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unſer Salpeter, ſondern kohlenſaures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geſchichte dieſes Stoffs), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt wird, kann man nicht ſchließen, daß Salpeter unter dieſer Bezeichnung mitbegriffen ſei. Das Brennen des Nitrum, für ſich und mit leicht entzündlichen Subſtanzen, wird bei den Alten ſo oft beſchrieben, daß ſie gewiß der Feuererſcheinung erwähnt hätten, welche ſtattgefunden haben müßte, wenn in einer Art von Nitrum Salpeter enthalten geweſen wäre. Salpeter. Bekanntwerden deſſelben.

Später indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der damaligen Gelehrtenſprache lateiniſch benennen mußte, legte man ihm den Namen Nitrum bei, weil die Alten von verſchiedenen Arten des Nitrum ſo viel berichtet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart deſſelben anſehen zu können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Digitized by Google

Bekanntwerden des Salpeters.

ter betrachten, müssen wir indeß sehen, wie er zuerst den Chemikern bekannt wurde.

Es mag sein, daß die Chinesen dieses Salz schon lange kannten; unter den Völkern, welche auf die europäische Cultur Einfluß hatten, sind die Araber wahrscheinlich die ersten, in deren Schriften von Salpeter auf eine unzweideutige Art die Rede ist. Bei Geber kommt der Salpeter häufiger vor, in den lateinischen Uebersetzungen unter dem Namen sal petrae; daß es das jetzt noch so benannte Salz ist, beweist die dort gelehrte Anwendung zur Verfertigung von Scheidewasser und Königswasser.

Hiernach fiele die erste sicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr in das 8. Jahrhundert; in dieselbe Zeit wird, aber mit unsicheren Gründen, ein gewisser Marcus Graecus gesetzt, über welchen nichts Näheres bekannt ist. Von diesem existirt, in lateinischer Sprache, ein Liber ignium ad comburendos hostes *), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem Namen sal petrosum als Bestandtheil von Schießpulver und ähnlichen zerstörenden Compositionen vorkommt. Der Salpeter scheint zur Zeit der Abfassung dieser Schrift noch wenig bekannt gewesen zu sein, denn der Verfasser erinnert: Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et reperitur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach einer andern Handschrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, postea depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et noctem integram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas crystallinas.

Benennungen.

Dies sind die ersten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Salpeters mit Sicherheit nachweisen. Was die Benennung betrifft, so finden wir bei

*) Schon der Beiname Graecus des Verfassers läßt ein griechisches Original dieser Schrift voraussetzen. In der That wird dieselbe von Engländern, welche sich auf eine Handschrift in der Mead'schen Bibliothek beziehen, unter dem Titel περὶ τῶν πυρῶν citirt, aber auch diese Handschrift scheint nur den Titel griechisch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur in lateinischer Sprache mitgetheilt worden sind. Diese stimmen mit dem Text anderer lateinischer Handschriften so vollkommen überein, daß die auf verschiedenen Bibliotheken (der angeführten englischen, der königlichen Bibliothek zu Paris und der zu München?) befindlichen sämmtlich als Copien einer und derselben lateinischen Uebersetzung, nicht als verschiedene Uebersetzungen Eines Originals, zu betrachten sind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige Bruchstücke bekannt; in diesem Jahre publicirte sie Laporte-Dutheil, nach zwei verschiedenen Handschriften zu Paris, zuerst vollständig.

Digitized by Google

Benennungen des Salpeters.

Marcus Graecus schon die sal petrosum; einmal wird auch petra salis genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, ob hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck sal petrosum oder sal petrae kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (Petra in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen sal petrae oder petrosum wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen sal nitri bei Raymund Lull. Als sal nitrum oder sal nitri unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen nitrum, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das nitrum der Alten, kohlensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio *) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von nitrum als sal nitri benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise nitrum und halinitrum (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg nitrum.

Vorkommen und Darstellung.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

*) Vannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine Pirotechnia erschien zuerst 1540.

Digitized by Google

Darstellung des Salpeters.

doch alle ihm bekannten technologischen Arbeiten, welche chemisch interessante Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpetersiedereien. Es scheint dieses Salz lange in Europa nur zu medicinischen und zu chemischen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu sein, bis die verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es selbst zu bereiten. Die erste ausführlichere Beschreibung des Salpetersiedens finde ich in Agricola's Schrift de re metallica (1546). Der Salpeter, sagt dieser, werde aus einer trocknen und etwas fetten (subpingui) Erde bereitet; diese werde schichtenweise zusammengebracht mit einer Mischung aus gebranntem, ungelöschtem Kalk und Asche. Es werde mit Wasser ausgelaugt, dieses auf die Hälfte abgedampft und dann abkühlen gelassen, wobei sich die erdigen Unreinigkeiten absetzen, wieder abgedampft, mit Zusatz von Lauge, und dann krystallisiren gelassen. Gereinigt werde er durch Umkrystallisiren. Die ausgelaugte Salpetererde solle man mit Zweigen mischen und mit der Mutterlauge von Salpeter begießen, so sei sie nach fünf bis sechs Jahren wieder zum Auslaugen gut. Auf die späteren Verbesserungen des Processes ist hier nicht einzugehen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weßhalb Salpeter aus einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit rein herauskrystallisirt und so von dem letztern Salz getrennt werden kann, zuerst von dem französischen Arzt Franz Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Ursache darin fand, daß Kochsalz in heißem und kaltem Wasser gleich löslich sei, Salpeter aber nicht.

Eigenschaften.

Unter den Eigenschaften des Salpeters mußte wohl seine Eigenthümlichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am frühesten Aufmerksamkeit auf sich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn zu leicht verbrennenden Compositionen anwandten, sicher bekannt sein. Doch erwähnt meines Wissens keiner der arabischen Chemiker dieser Eigenschaft. Erst in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Baco in seiner Schrift breve breviarium de dono Dei es ausdrücklich hervor: Talis naturae est (sal nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impetu evolat. Allen Späteren ist dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei seiner Auflösung in Wasser dieses stark abkühlt, wußte man schon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blasius Villafranca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte sich in einer Schrift: Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus, 1550, diesen Kunstgriff zuerst bekannt zu machen. Von dieser Zeit an wurde der Salpeter zu diesem Zwecke viel gebraucht.

Digitized by Google

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab schon im 16. Jahrhundert Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu schmelzen, wodurch man seine Wirksamkeit zu steigern glaubte. Die Operation beschreibt Libavius in seiner Alchymia (1595): Sal petrae in vase terreo non pingui super prunis sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari, ubi totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deflagret. Von den glühenden Kohlen (prunis), welche hierbei angewandt wurden, scheint das Product den Namen Prunellensalz (Lapis vel Sal prunellae) erhalten zu haben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geschmolzenen Salze die Form einer kleinen Pflaume (prunelle) gegeben habe; Boerhave davon, daß es in Deutschland, weil man seine Wirksamkeit gegen die Bräune eingesehen habe, Prunellensalz (Bräunesalz?) genannt worden sei. Sonst hieß das so zubereitete Salz auch oft Crystallus mineralis. Statt des Weingeistes, welchen man zuerst zur vermeintlichen Reinigung über dem geschmolzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen sich schon N. Lemery 1675 tadelnd aussprach. Eigenschaften des Salpeters.

Gehen wir jetzt über zu den Ansichten, welche man über die Zusammensetzung und die Entstehung des Salpeters hatte. Zusammensetzung und Entstehung.

Den ersten Ausspruch über die Constitution des Salpeters findet man in Basilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen«, wo der Salpeter also spricht: »Zwei Elemente werden in mir am meisten befunden, als Feuer und Luft; Wasser und Erden am wenigsten; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein subtiler Geist steckt in mir. Mein höchster Feind ist der gemeine Schwefel, und doch mein bester Freund, denn so ich durch ihn gereiniget werde, und geläutert durch das Feuer, so stille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beste Arznei. Meine Kühlung ist äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni, mein Geist aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne, wie man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle sollen zerbrochen werden, muß ich sein ein accidens. Außerhalb meiner Zerstörung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter hölliſch Feuer.«

Aus diesen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Bestandtheile des Salpeters schließen, wie sie erst lange nach Basilius' Zeit erlangt wurde. Doch steht sein Ausspruch ganz vereinzelt da, ohne Zusammenhang damit, wie man allmälig die näheren Bestandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Digitized by Google

Zuſammenſetzung und Entſtehung des Salpeters.

Den Arabern war ſchon die Austreibung der Salpeterſäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß ſich dieſes Salz in ſtarkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt ſogar in ſeiner Schrift de investigatione magisterii ſchon eine Methode an, Salpeter künſtlich darzuſtellen: Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlenſaures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur. Doch wird erſt gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Anſicht ausgeſprochen, daß Salpeter aus Salpeterſäure und fixem Alkali beſteht. Glauber ſcheint zwar bereits dies eingeſehen zu haben, allein Boyle äußert ſich zuerſt beſtimmt darüber (1667); er ſtellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das ſo bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zuſatz von Salpeterſäure. Dieſelbe Anſicht hatte auch Mayow, welcher in ſeinem Tractat de sal-nitro (1669) ganz beſtimmt ſagt: Quod ad principia nitri constituentia spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare. Stahl ſah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali beſtehendes Mittelſalz an, und in Frankreich äußerte ſich L. Lemery 1717 in demſelben Sinne. Es wurde zwar dieſes noch von einigen Chemikern beſtritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter ſei kein Alkali enthalten, ſondern Säure, Waſſer und eine abſorbirende, dem Kalke ähnliche, Erde, und das Alkali entſtehe erſt bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der ſauren und der erdigen Theile. Mehrere ſtimmten dieſer Meinung bei, aber ſo wie das Stahl'ſche Syſtem das herrſchende wurde, drang auch die richtige Anſicht über die näheren Beſtandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entſtehung des Salpeters wurden ſehr verſchiedene Meinungen geäußert. Am früheſten findet ſich die Anſicht vertheidigt, daß er ganz, oder nach einem ſeiner weſentlichſten Beſtandtheile, aus der Luft ſtamme. Das Erſtere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), ſo z. B. der Engländer Clayton in den Philosophical Transactions für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrſcheinlich, ohne ſich näher darüber auszuſprechen, wie dies geſchehe; ebenſo unbeſtimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein foetum aëris. N. Lemery glaubte (1675), der Salpeter entſtehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft ſich mit einer Art Steinſalz verbinde

Digitized by Google

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpeter- Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.
säure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

Diesen Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei dem Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Theilen schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar gemacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage sie zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl auf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Primitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, welche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primitivsäure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Substanzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Salpetersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, wenn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des Zeitalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube an eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der wahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an *).

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram Salpetersäure; Darstellung.

*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schriftstellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul- Schießpulver.

Digitized by Google

Salpetersäure; Darstellung.

unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

---

Schießpulver.

ver den Europäern von den Saracenen zugekommen sein, welche ihrerseits damit in Asien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrscheinlich in Ostindien gemacht worden sein. Andere vermuthen, diese Entdeckung sei durch Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert gesetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieser letzteren enthalten wirklich auch die erste Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den ältesten Vorschriften für die Bereitung des griechischen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geschieht, so wird doch die Mischung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Sein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I. sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handschr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. — Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, der in seiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben spricht. Selbstständiger scheint Roger Baco das Schießpulver gekannt zu haben, aber er ist weniger offen, was die Bereitung desselben betrifft. In seinem Opus majus sagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitrui fragor posset talibus comparari. — — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitrui sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In seiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Bestandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt sich durch Versetzung der Buchstaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrücke; es ist indeß klar, wie bei

Digitized by Google

alembici (bei rothglühender Destillirgeräthschaft?); dissolutiva est multum. Auf dieselbe Weise bereiteten die abendländischen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpetersäure. Raymund Lull ließ den Alaun dabei weg und setzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Destillation im Anfang nur Wasser übergeht und erst bei stärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweisung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo

Salpetersäure; Darstellung.

---

dem Abschreiben sinnloser Worte falsche Buchstaben sich sehr leicht einschleichen konnten; von den Buchstaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen diese Worte und den ganzen Sinn vervollständigen. Einige geben an, die räthselhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Versetzung von carbonum pulvere ist, aber diese Abänderung ist offenbar eine später willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollständig.

Schießpulver.

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers sich in den europäischen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung desselben auf einer Gasentwicklung beruhe, sprach zuerst van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver untersuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- und Schmelzpulver beschrieb zuerst Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erstere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari, 1½ Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zusammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver sagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägspän von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getreckneten Salpeter.— — So können alle flüssige« (schmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tisch, in einer Hand oder in einer Nußschalen nicht allein geschmolzen, sondern auch cupelliret werden.« — Boyle spricht von dem Knall- und Schmelzpulver in seiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Bestandtheile beider genau anzugeben. Er sagt nur, Salpeter sei der Hauptbestandtheil, und faßt beide Pulver zusammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), so detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und sei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß sich zuerst Schwefelkalium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in seiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemischt, gleiche Detonation zeigt. Durch diesen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde.

Knall- u. Schmelzpulver.

Digitized by Google

Salpeterſäure; Darſtellung.

igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam. Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorſchrift, die Gewichtsverhältniſſe der anzuwendenden Subſtanzen etwas abändernd. Baſilius Valentinus ſpricht von der Darſtellung des Scheidewaſſers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpeterſäure öfter dargeſtellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geſchichte des erſteren Metalls). Diejenigen, welche zuerſt dieſe Kunſt betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewaſſers als ſehr gefährlich an, und deßhalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche dieſe Kunſt kannten. Doch lehrte ſie ſchon Agricola in ſeiner Schrift de re metallica (1546), und gab viele Vorſchriften zur Verfertigung der Salpeterſäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelſus' Archidoxa enthalten bereits die Anweiſung, das Scheidewaſſer mittelſt Silber zu reinigen. Glauber lehrte in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arſenik ausſcheiden; auch ſchreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelſt Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man ſie reiner und ſtärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieſes Verfahren zuerſt beſchreibt, allein Boerhave ververſichert in ſeinen Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere. Die ſo dargeſtellte Salpeterſäure wurde auch noch lange als spiritus nitri fumans Glauberi bezeichnet. Die von dem Letztern ſchon angewandte Methode, den Salpeter mittelſt weißen Arſeniks zu zerſetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher ſie 1694 als die beſte empfahl. Der Kunſtgriff, Salpeterſäure durch Deſtillation mit Vitriolöl zu concentriren, ſcheint von G. F. Rouelle herzurühren.

Benennungen.

Geber's Bezeichnungen der Salpeterſäure werden in den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften ſo ausgedrückt, daß ſie hier aqua dissolutiva (meiſtens) oder aqua fortis (ſehr ſelten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird ſie aqua dissolutiva genannt, bei Raymund Lull aqua fortis, acuta oder calcinativa. Bei Baſilius Valentinus

Digitized by Google

heißt ſie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber erhielt ſie im Anfange des 16. Jahrhunderts mehrere neue Namen; man nannte ſie chrysulca (von χρυσός, Gold, und ἕλκω, fortziehen, ſcheiden), welches Wort zuerſt in des Franzoſen Budé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ, Scheidewaſſer (das letztere Wort kommt übrigens ſchon bei Baſilius Valentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt die Salpeterſäure spiritus acidus nitri, wenn ſie aus Salpeter mit Alaun, aqua fortis, wenn ſie aus Salpeter mit Vitriol bereitet iſt; »aber ein spiritus nitri und aqua fortis beinahe ein Ding ſein, und gleiche Wirkung haben«, bemerkt er dabei. Die erſtere dieſer Benennungen ging dann im 18. Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren ſich ſchon Boerhave als der gewöhnlichen bedient. Im Franzöſiſchen überſetzte man dieſe Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpeterſäure bedeutete; von dieſem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgeſtellt wurde, brauchte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418). Salpeterſäure. Benennungen.

Hinſichtlich des Vorkommens der Salpeterſäure verweiſe ich auf das (Seite 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpeterſäure als einen Beſtandtheil des Regenwaſſers nahm Marggraf 1751 wahr; er glaubte ſie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewaſſer zu finden (vgl. unten über die Verwandlung des Waſſers in Erde), wie ſchon vor ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwaſſer fand ſie zuerſt zu Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendiſh (1767), zu Upſala Bergman, u. a. Vorkommen.

Die meiſten Eigenſchaften der Salpeterſäure werde ich bei der Geſchichte ihrer Verbindungen zu beſprechen haben; hier will ich noch einige einzelne Angaben einſchalten. — Ihre Eigenſchaft, organiſche Körper gelb zu färben, hob zuerſt Glauber in ſeiner Explicatio miraculi mundi (1656) hervor, und er bemerkte auch, daß dieſe Säure die Cochenillfarbe in höheres Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorſchlag, Holz, Elfenbein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch bereits (in ſeinen Considerations touching the usefullness of experimental natural philosophy, 1663), daß die Salpeterſäure mehrere Metalle nicht in concentrirtem Zuſtande, ſondern nur verdünnt, angreift; nach ihm machte Bohn (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf aufmerkſam. Eigenſchaften.

Digitized by Google

Salpeterſäure. Conſtitution.

Die erſte theoretiſche Anſicht über die Conſtitution der Salpeterſäure finde ich bei Mayow. In ſeinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, dieſe Säure enthalte zwei Beſtandtheile, einen von der Erde ſtammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f.), welcher letztere zwar feuriger Natur ſei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar ſei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse; illiusque particulas alias flexiles, humidas, indolisque crassioris esse; quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse, quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt; atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Dieſe Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptſächlich in ſeiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgeſtellten, welche von allen ſeinen Schülern angenommen wurde. Nach dieſer ſollte die Salpeterſäure nur eine Abänderung der Primitivſäure, der Schwefelſäure, ſein, und zwar ſollte dieſe Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiſton, welche unter dem Einfluſſe von Fäulniß vor ſich gehe, beſtehen. Für dieſe Anſicht ſuchte man geltend zu machen, daß die ſchweflige Säure eine gewiſſe Aehnlichkeit mit der Salpeterſäure habe; beide ſeien flüchtiger als die Schwefelſäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerſtören Pflanzenfarben. Auf dieſe unbeſtimmte Aehnlichkeit hin ſchloß man, die Salpeterſäure müſſe eine ähnliche Zuſammenſetzung wie die ſchweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehe; nur müſſe in der Salpeterſäure das quantitative Verhältniß des Phlogiſtons, und die Art, wie es mit der Schwefelſäure verbunden ſei, ein anderes ſein, als in der ſchwefligen Säure. Dieſe Erklärung fand viele Anhänger, in den meiſten Compendien bis zu 1770 etwa wird ſie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von Pietſch »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweiſe dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer ſolchen Anſicht unverträglich, beſonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariſer Akademie auf die beſte Abhandlung über die Entſtehung des Salpeters geſetzten Preiſes, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entſcheidend zeigten, daß die Schwefelſäure

Digitized by Google

Salpetersäure. Constitution.

nie durch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden kann.

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der Graf von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Abhandlung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische Säure, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben wollte; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt. — Bergman (Sciagraphia, 1782) behauptete, daß die Salpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch sind seine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite 213). So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche wegen der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der Salpetersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen ihrer Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Queckſilber; das sich bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er auf, so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; den zurückbleibenden Queckſilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in Queckſilber und Sauerstoff, welches er abgesondert auffing. So stellte er als die Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt dar. Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals nicht entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's Untersuchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch Electricität, welche 1784 in den Philosophical transactions bekannt wurden. Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchſchlagen läßt, und Lakmustinktur sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet und das Luftvolum verringert wird (was auch schon Prieſtley bemerkt hatte), und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, daß hierbei 3 Volume Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit $7\frac{1}{2}$ Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: »Man kann also mit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft« (das Stickgas) »durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird«. — Lavoisier unternahm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Digitized by Google

Salpetersäure. Constitution.

er in den Mémoires de Mathematique et de Physique, présentés à l'Academie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analysirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er diesen mit Kohle verbrannte; aus der sich bildenden Kohlensäure bestimmte er den Sauerstoffgehalt der Säure, und der Rest des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlensäure hatte absorbiren lassen, gab den Stickstoffgehalt. Er bestimmte so die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickstoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerstoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Bestandtheile der Salpetersäure klärte jetzt auch auf, wie diese Säure bei den Versuchen sich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Wasserstoffgases in (unreinem) Sauerstoffgase angestellt hatte. Priestley hatte kurz vorher bemerkt, daß sich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpetersäure erkannte. Wie man in dieser Erscheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, mag bei der Geschichte des Wassers nachgesehen werden. Cavendish zeigte 1784, daß diese Säurebildung nur stattfindet, wenn außer Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickgas zugegen ist, und daß sie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entstehung des Salpetergases und der Salpetersäure aus Ammoniak, wenn man dieses über glühenden Braunstein streichen läßt, entdeckte Isaac Milner, Professor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie diese Bildung hier statthaben kann, erklärte sich jetzt leicht, da auch der Stickstoffgehalt des Ammoniaks zu dieser Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geschichte der übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entwickelt, war zuerst van Helmont aufmerksam; doch verwechselte er es mit dem kohlensauren Gas und nannte es, wie dieses letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancrorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, sagt er in seiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei seiner Auflösung des Eisens in Salpetersäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen besondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die so er-

Digitized by Google

haltene Luftart großentheils von der Flüssigkeit (der Auflösung von Eisen in Salpetersäure) absorbirt wird. Ebenso wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpetersäure bereitete, eine seiner charakteristischen Eigenschaften wahr, außer daß es vom Wasser nicht merklich absorbirt werde. Boyle machte in seinem Traktat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) darauf aufmerksam, daß die bei der Auflösung von Eisen oder Silber in Scheidewasser sich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmosphärischen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702). Hales erweiterte diese Wahrnehmung in seinen Vegetable Staticks (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlfeile oder Queckſilber mit Salpetersäure sich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales schenkte kein Chemiker diesem Gegenstande Aufmerksamkeit, bis Prieſtley 1772 dieses Gas aus Kupfer mit Salpetersäure wieder darstellte, und seine Eigenschaften (auch sein Vermögen, die Fäulniß thierischer Körper abzuhalten) in seinen Observations on different Kinds of Air genauer beschrieb. Große Beachtung fand es jetzt sogleich, weil es Prieſtley zur Eudiometrie anwandte, was wir schon oben (Seite 208) besprochen haben. Seine Darstellung aus organischen Materien mit Salpetersäure datirt seit 1777, wo es Brogniart auf diese Art mit Zucker zu gewinnen vorschlug. — Seine Zusammensetzung wurde 1784 aus Cavendiſh's Entdeckung der Elementarconstitution der Salpetersäure erkannt, nachdem Lavoiſier schon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Prieſtley gegebene Name Nitrous Air trug sich in die meisten Sprachen treu übersetzt über, und nur langsam kam der von der antiphlogistischen Nomenclatur vorgeschlagene, Oxyde d'azote, in gleich häufigen Gebrauch. Stickoxyd.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche sich bei dem Zusammenbringen des Salpetergases mit Luft bilden, hängt mit der Untersuchung des Körpers zusammen, durch welchen die Salpetersäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten ist. Salpetrige und Unterſalpetersäure.

In früherer Zeit, wo die Salpetersäure stets durch Destillation des Salpeters mit Vitriol, Thon oder Alaun dargestellt wurde, erhielt man diese

Digitized by Google

Salpetrige u. Unterſalpeterſäure.

Säure meiſt rauchend, und es wurden die rothen Dämpfe, welche ſie dann ausſtößt, als weſentlich ihr angehörig betrachtet. So meinte Macquer noch 1778, die reine Salpeterſäure und ihre Dämpfe ſeien feurig roth. Ueber die Natur dieſer Dämpfe wurden deßhalb lange keine anderen Anſichten ausgeſprochen, als über die reine Salpeterſäure ſelbſt; etwas nur, deſſen Unterſuchung jetzt die Chemiker nicht mehr intereſſirt, beſchäftigte damals ihre Aufmerkſamkeit, nämlich daß dieſe Dämpfe roth ſind. Pourquoi les vapeurs de cet acide sont-elles rouges? pourquoi celles de l'esprit acide du sel commun ou du vitriol ne le sont-elles pas? fragt Hellot in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1736, und kommt zu dem Schluß, que la portion d'ammoniacal urineux, contenue dans le salpêtre, rarefiant les parties ferrugineuses pendant la distillation, les divise et les distribue dans toutes les particules, qui forment les vapeurs de l'esprit de nitre, et les teint en rouge par cette distribution. Das Eiſen ſei aber in jedem Salpeter als Verunreinigung enthalten. Die meiſten Chemiker ſahen jedoch die rothe Farbe nicht als auf einer Verunreinigung beruhend an; Balduin und beſonders Stahl meinten, ſie ſei durch einen eigenthümlichen Stoff im Salpeter, die anima nitri, hervorgebracht. Pott faßte (1727) die Thatſache, daß glühende Kohlen in dieſen Dämpfen mit Flammen brennen, ſo auf, als ob die Dämpfe ſelbſt entzündbar ſeien, und ſchloß daraus, ſie ſeien öliger und ſchwefliger Natur; noch Wiegleb wollte aus ihrer rothen Farbe mit Gewißheit ſchließen, daß ſie viele elementare Feuermaterie in ſich enthalten müſſen.

Ebenſo falſche Schlüſſe zog man aus der Verſchiedenheit der Farbe, welche dieſe Dämpfe der Salpeterſäure mittheilen. Glauber bemerkte ſchon in ſeinen Furnis philosophicis (1648), daß bei der Deſtillation der rauchenden Salpeterſäure dieſe bei einer gewiſſen Concentration blau, bei mehr Waſſer weiß wird, und da er mit Salpeter und arſeniger Säure arbeitete, ſo meinte er, die blaue Farbe komme vom Arſenik, und dieſer werde durch Zuſatz von mehr Waſſer ausgefällt, wo dann die Flüſſigkeit farblos werden müſſe. Kunkel meinte hingegen 1694, als er die rauchende Säure mit grüner Farbe erhielt, dieſe komme von einem Gehalte an Kupfer.

Erſt zu Scheele's Zeit wurden über alle dieſe Erſcheinungen richtigere Anſichten aufgeſtellt, die indeß noch im Geiſt der phlogiſtiſchen Theorie gehalten waren. Daß aus den Metallen etwas in die Miſchung der ro-

Digitized by Google

then Dämpfe übergehe, hatte schon Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) angedeutet: Observavimus, cum metalla (sumemus cuprum pro exemplo) in aqua forti solvuntur, partem illorum in rubrum fumum abire. Später nahm man an, der Theil der Metalle, welcher in die rothen Dämpfe übergehe, sei Phlogiston; die rothen Dämpfe seien phlogistisirte Salpetersäure. — Scheele zeigte 1774, daß die Entwicklung rother Dämpfe bei Vermischung einer Säure mit geglühtem Salpeter (welche schon früher wahrgenommen und namentlich von Boerhave angemerkt wurde) auf der Bildung einer eigenthümlichen Säure beruht, welche er als phlogistisirte Salpetersäure bezeichnete. Er constatirte, daß diese so veränderte Salpetersäure selbst von vegetabilischen Säuren ausgetrieben wird. 1777 bestimmte Scheele seine Ansicht über die Phlogistisirung der Salpetersäure dahin, daß diese Säure sich mit wenig Phlogiston zu rothen Dämpfen vereinige, mit mehr Phlogiston zu einer farblosen Luft (Stickoxyd), welche an der Luft einen Theil ihres Phlogistons abgebe und die vorige rothe Verbindung bilde. Die Vermischung mit der letztern mache die Salpetersäure, nach Maßgabe ihres Wassergehalts, grün oder blau. Begreift man unter Phlogistisiren den Gegensatz von Oxygeniren, so ist diese Erklärung richtig. Im Gegensatz zu der phlogistisirten Salpetersäure bezeichnete Scheele die reine farblose Säure als dephlogistisirte Salpetersäure. — Daß sich die rothen Dämpfe, welche sich bei der Vermischung des Salpetergases mit der Luft bilden, wie eine Säure verhalten, zeigte auch Priestley 1777 und Cavendish 1784; Priestley nannte sie nitrous acid air; auch er glaubte, daß diese rothe Verbindung sich aus dem Salpetergas bilde, indem dieses letztere Phlogiston an die Luft abgebe. In welchem Verhältniß diese Verbindung zu dem Stickoxyd und der Salpetersäure stehe, folgerte indeß schon Lavoisier 1776 aus seinen Versuchen über die Zerlegung der letzteren Säure, wo er diese als eine Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff, die rothen Dämpfe aber als eine Verbindung von Stickoxyd und Salpetersäure, eine zwischen diesen beiden in der Mitte stehende Zusammensetzung also, betrachtete. Daß es nur Eine intermediäre Oxydationsstufe zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure gebe, wurde bis 1816 angenommen, zu welcher Zeit man den Unterschied zwischen der untersalpetrigen und salpetrigen oder der salpetrigen und Untersalpetersäure auf den Grund von Berzelius', Gay Lussac's und Dulong's Untersuchungen anerkannte.

Salpetrige u. Untersalpetersäure.

Digitized by Google

Stickoxydul. Das Stickoxydulgas entdeckte Prieſtley ſchon 1772, indem er auf Stickoxydgas feuchte Eiſenfeile einwirken ließ. Er enthielt ein Gas, in welchem eine Flamme beſſer brannte, als in der gemeinen Luft, aber das den Athmungsproceß nicht unterhielt. Er beſprach es ſpäter wiederholt, und erhielt es auch aus Stickoxydgas mit Schwefelleber und Schwefeleiſen, und aus verdünnter Salpeterſäure mit Eiſen, Zinn und Zink. Hinſichtlich ſeiner Conſtitution war er der Anſicht, es beſtehe aus Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe von dephlogiſtiſirter Salpeterſäure aufgelöſt enthalte; er nannte es dephlogiſtiſirte Salpeterluft. Die Amſterdamer Chemiker Deimann, Paets van Trooſtwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh unterſuchten es 1793; ſie entdeckten ſeine Bildung bei der Erhitzung des ſalpeterſauren Ammoniaks, und zeigten, daß es eine niedrigere Oxydationsſtufe des Stickſtoffs ſei, als das Salpetergas. Eine berauſchende Eigenſchaft glaubte zuerſt Davy 1800 an ihm zu finden.

Erkenntniß des Ammoniaks u. ſeiner Verbindungen. Den Alten ſcheinen keine Ammoniakverbindungen im iſolirten Zuſtande als eigenthümliche Körper bekannt geweſen zu ſein. Was ſie als Sal ammoniacum bezeichneten, war ſicher nicht unſer Salmiak, wie das Nachfolgende darthun wird. Was allein darauf hinweiſt, daß in Egypten vielleicht eine Ammoniakverbindung bekannt war, iſt eine Ausſage von Plinius über eine beſondere Eigenſchaft des hauptſächlich von dort kommenden nitrum (fixen kohlenſauren Alkalis): Calce aspersum reddit odorem vehementem. Doch ſcheint dieſe etwaige Beimiſchung eines Ammoniakſalzes zu dem nitrum der Alten eher eine Verunreinigung als eine abſichtliche Verfälſchung geweſen zu ſein. — Sonſt iſt in Bezug auf die Kenntniſſe der Alten über Ammoniak noch zu bemerken, daß ſie wußten, der gefaulte Harn ſei alkaliſcher Natur, wenn wir es ſo ausdrücken dürfen, daß ſie den gefaulten Harn wie Lauge zum Waſchen anwandten.

Die Erkenntniß der Ammoniakverbindungen hängt auf das Engſte mit der des Salmiaks zuſammen; an die Betrachtung, wie man den letztern kennen lernte, knüpfen wir am paſſendſten zugleich die Unterſuchung,

Digitized by Google

was das Sal ammoniacum der Alten war, und wie dieſer Name auf den Salmiak ſpäter übertragen wurde.

Ueber das Sal ammoniacum der Alten.

Schon Herodot in dem 5. Jahrhundert vor Chr. erwähnt des Steinſalzes, welches bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, wie in einem ſo großen Theil des ſandigen Nordafrikas, vorkommt; ebenſo Strabo, zur Zeit des Anfangs unſrer Zeitrechnung. Die Landſchaft ſelbſt, wo dieſer Tempel lag, hieß Ammonia, und dieſes Wort hängt wohl mit ἄμμος, Sand, zuſammen. Dioscorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., führt dieſes ammoniſche Salz als eine Art des gewöhnlichen Salzes an, und erwähnt Eigenſchaften deſſelben, welche es als Steinſalz nicht verkennen laſſen. *Τῶν δὲ ἁλῶν ἐνεργέστερον μέν ἐστι τὸ ὀρυκτόν· τούτου δὲ κοινῶς μὲν τὸ ἄλιθον καὶ λευκὸν καὶ διαφανὲς, πυκνόν τε καὶ ὁμαλὸν τῇ συγκρίσει· ἰδίως δὲ τὸ ἀμμωνιακὸν τῷ γένει, εὔσχιστόν τε καὶ εὐθείας τὰς διαφύσεις ἔχον* (unter den Salzen iſt das foſſile das wirkſamſte; von dieſem aber allgemein das von Steinen freie und weiße und durchſichtige, dichte und in ſeinem Gefüge gleichartige; namentlich was ſeiner Herkunft nach ammoniſches iſt, welches leicht ſpaltbar iſt und die Durchgänge gerade hat). In demſelben Sinne ſpricht ſich Plinius aus. Apicius ſchrieb vor, das sal ammoniacum zum Gebrauche in der Küche zuvor zu röſten, wobei an Salmiak nicht gedacht werden kann. Arrian, im 2. Jahrhundert nach Chr., erwähnt gleichfalls des ammoniſchen Salzes als einer mit dem gewöhnlichen Salze weſentlich gleichartigen Subſtanz; das erſtere brauche man bei den Opfern, weil man es für reiner halte. Synesius, im Anfang des 5. Jahrhunderts, meldet, was ammoniſches Salz genannt werde, ſei dem Anſehen und dem Geſchmacke nach gutes brauchbares (gemeines) Salz, und Aetius, der nahe zu derſelben Zeit lebte, ſagt, wenn man Steinſalz zu mediciniſchen Zwecken anwenden wolle, ſolle man ammoniſches oder cappadociſches wählen.

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

So bedeutet bei den Alten ammoniſches Salz ſtets Steinſalz; Nichts in ihren Schriften zeigt uns an, daß ſie den Salmiak unter dieſem Namen begriffen, ja daß ſie ihn nur gekannt haben. Zuerſt wird des Salmiaks bei den Arabern auf unzweifelhafte Weiſe erwähnt, und zwar bei Geber; die hierher bezüglichen Stellen aus ſeinen Schriften werde ich weiter unten mittheilen. Wie Geber dieſe Subſtanz benannt hat, iſt mir unbekannt, da nur die, viel ſpäter gefertigten, lateiniſchen Ueberſetzungen vorliegen; in die-

Digitized by Google

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

ſen heißt ſie sal ammoniacum oder sal armoniacum. In den lateiniſchen Ueberſetzungen anderer arabiſchen Schriften, des Serapion und des Avicenna aus dem 11. Jahrhundert, bedeutet aber sal ammoniacum wieder Steinſalz. In dieſer Bedeutung wird es in den mediciniſchen Werken des Avicenna gebraucht, welche dieſem ſicher angehören, während in den chemiſchen Schriften, die ihm mit weniger Wahrſcheinlichkeit zugeſchrieben werden, unter sal ammoniacum Salmiak zu verſtehen iſt. In den lateiniſchen Ueberſetzungen der Schriften des Albucaſes, welcher um 1100 lebte, wird sal ammoniacum wieder für Salmiak gebraucht.

In den Schriften der erſten abendländiſchen Alchemiſten, der in dem 13. Jahrhundert lebenden, heißt der Salmiak gewöhnlich sal armoniacum, das Steinſalz wird mit einem dieſem ähnlich klingenden Namen jetzt nie mehr bezeichnet. Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert nennt ihn Salarmoniac, aber auch Armeniſches Salz, Salz aus Armenia, Armeniſchen Salarmoniac. Caſalpinus nennt ihn in ſeiner Schrift de metallicis (1596) gleichfalls sal armoniacum, und fügt bei: Sunt, qui in Armenia fieri testantur ex urina chamelorum, unde armeniacus vocatur. Bei Agricola heißt er Sal ammoniacum, eben ſo bei Libavius; bei Sylvius de le Boë hingegen Sal armeniacum, und bei Glauber, Boyle, N. Lemery und andern Chemikern aus dem Ende des 17. Jahrhunderts sal armoniacum. In dem 18. Jahrhundert iſt die Bezeichnung sal ammoniacum die durchweg gebräuchliche.

Ich glaube nach allem dieſem, daß der Salmiak, nach dem 7. Jahrhundert, zuerſt nach Europa kam, und zwar aus Aſien (vielleicht der an den Vulkanen Mittelaſiens natürlich vorkommende), unter der Bezeichnung als Armeniſches Salz. Später, nach dem 13. Jahrhundert, ſuchten die in lateiniſcher Sprache Schreibenden dieſer Subſtanz einen bei den älteren Schriftſtellern vorkommenden Namen zu geben; für Sal armeniacum wurde nun Sal ammoniacum gebraucht, und dieſer letztere Ausdruck ſpäter auch an die Stelle des erſteren bei der Herausgabe älterer Schriften geſetzt. Aus der Vermiſchung beider Benennungen ging dann die vom 14. bis zum 17. Jahrhundert gebräuchlichſte Bezeichnungsweiſe Sal armoniacum hervor, während man gleichzeitig die Sal ammoniacum manchmal gebrauchte, welche nach dem Vorgang der ausgezeichnetern Chemiker des 18. Jahrhunderts die herrſchende wurde. Die zuſammengezogene Benennung Salmiak kommt erſt gegen Ende des 17. Jahrhunderts öfter vor. Schon im 15. Jahrhundert

Digitized by Google

wird ſie indeß von Baſilius Valentinus gebraucht, wenn ſie hier nicht von Späteren erſt eingeſchaltet worden iſt (vergl. die einzige Stelle, wo mir der Gebrauch des Wortes Salmiak bei Baſil. Val. bekannt iſt, unten bei der Geſchichte des Königswaſſers). Salmiak.

Außer dem eben über die Benennung des Salmiaks Angeführten iſt noch Folgendes in dieſer Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei den alchemiſtiſchen Schriftſtellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer unter den oben beſprochenen Namen aufgeführt, ſondern jene ſcheinen mit beſonderer Vorliebe für dieſes Salz ſeltſame Bezeichnungen aufgeſucht zu haben. So z. B. heißt es hier Anima sensibilis, aqua duorum fratrum ex sorore, aquila, cancer, lapis aquilinis oder lapis angeli conjungentis, sal lapidum oder sal alocoph u. ſ. w. — Das Wort Salmiak wurde endlich häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; ſeit dem Ende des 17. Jahrhunderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Baſis flüchtiges Alkali iſt. So unterſchied man während des 18. Jahrhunderts den eigentlichen Salmiak von Glauber's geheimem Salmiak (ſchwefelſaurem Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in dieſem weiteren Sinne hörte erſt mit der Annahme der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur auf. Benennung.

Zur Bereitung des Salmiaks giebt Geber in ſeiner Schrift de investigatione magisterii folgende Anleitung: Sal armoniacus fit ex quinque partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem, et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis lignorum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humiditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est praeparatum. Dieſe Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meiſten folgenden Schriftſteller; nur Albucaſes beſchreibt eine Darſtellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miſte ſublimirt werden ſoll. Die Chemiker ſtellten indeß dieſes Salz faſt nie ſelbſt dar, und ſo ſchlichen ſich in die Angaben der Bereitung deſſelben immer mehr Irrthümer ein. So giebt Libavius in ſeiner Alchymia (1595) Folgendes darüber an: Urinae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur. Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure; salis sodae libram unam. Congelascant in quiete. Später findet man gewöhnlich Geber's alte Vorſchrift wiederholt. Selbſt darüber, wie der Bereitung.

Digitized by Google

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereitet werde, herrſchte Ungewißheit; die meiſten Chemiker im Anfang des 18. Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu angewandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugeſetzt. Daß die beiden erſteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks weſentlich nöthig ſeien, verſicherte auch der Jeſuit Sicard, der erſte Europäer, welcher die egyptiſche Salmiakfabrikation genauer beſchrieb (1716). Der franzöſiſche Conſul zu Cairo, Lemere, berichtete hingegen in einem an die Pariſer Akademie gerichteten Briefe (1719), dieſes Salz werde nur aus dem Ruß von verbranntem Kameelmiſte, ohne Zuſatz, ſublimirt. Dies beſtätigten auch die Angaben aller folgenden Reiſenden, und Duhamel zeigte noch außerdem 1736, daß der Zuſatz von Kochſalz nicht nöthig ſei, indem er ſelbſt aus egyptiſchem Ruß Salmiak ſublimirte.

Leonhard Thurneyſſer meldet in ſeiner Magna alchymia (1583), mit ſeiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, ſchon im Jahre 834 habe ein geſchickter Bergmann Hans von der Zeit, aus dem Dörfchen Charras in Tyrol, Salmiak bereitet (auch ſei derſelbe, als geſchickter Chemiker, 361 Jahre alt geworden). Erſt in dem 17. Jahrhundert finden ſich ſicherere Nachrichten, welche auf das Beſtehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. N. Lemery ſagt in ſeinem Cours de Chymie (1675): L'artificiel (sel-armoniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de cheminée — — — on en fait sublimer un sel. Boyle ſagt in ſeinen Memoirs for the natural History of human Blood (1684); Though the sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part of camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonly sold in our shops, is made of man's urine; doch ſcheint damals in England noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargeſtellt worden zu ſein, denn in einer andern Schrift A new frigorific experiment ſagt Boyle: Sal armoniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyond sea our country-men made it at home; which it may easily be, and I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — Die älteſte Salmiakfabrik in Großbritanien ſoll die von Dovin und Hutton zu Edinburg 1756 errichtete ſein; die erſte in Deutſchland legten die Gebrüder Gravenhorſt zu Braunſchweig 1759, die erſte in Frankreich Baumé zu Paris um 1770 an.

Digitized by Google

Salmiak. Constitution.

Man bediente sich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der Technik (seines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über seine chemische Constitution und etwaigen Bestandtheile eine Ansicht auszusprechen. Am frühsten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptista Porta (geboren 1537, gestorben 1615) in seiner Magia naturalis (1567). Dieser beobachtete in Europa wohl am ersten das Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des zugleich aufsteigenden Schwefeldampfes, das Salz sei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum. Richtiger bemerkte Angelus Sala in seiner Synopsis aphorismorum chymiatricorum (1620), daß durch die Vermischung von Salzsäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entsteht. Analytisch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zusammensetzung des Salmiaks; analytisch und synthetisch dann auch Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666). Boyle kannte die Bestandtheile dieses Salzes gleichfalls; in seinem Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzsäure und flüchtiges Alkali dafür an, und schon in seinem Chemista scepticus (1661) zeigte er, daß diese Bestandtheile in dem Salmiak noch unzerstört enthalten sind, was man daraus sehen könne, daß sich durch Destillation dieses Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen lasse. So war die qualitative Zusammensetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man noch sehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterschied zwischen ätzendem und mildem flüchtigen Laugensalze machte. So berichtete C. J. Geoffroy der Pariser Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak bestehe wahrscheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugensalz auf 1 Unze Säure. Erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyse an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

Digitized by Google

fand, lernte man das Zusammensetzungsverhältniß des Salmiaks genauer kennen.

Ammoniak. Von dem Salmiak hauptsächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch sind die frühesten Versuche mit diesem Alkali an solchem angestellt worden, das in anderer Weise dargestellt war. Wir wollen jetzt die Geschichte dieses Körpers zusammenhängend betrachten.

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's. Während fast des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ätzende flüchtige Laugensalz von dem milden nicht unterschieden. Das letztere scheint am ersten dargestellt worden zu sein; am frühesten, so viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf eine Kenntniß des kohlensauren oder ätzenden Ammoniaks schließen lassen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach versucht sein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugensalz bemerken müssen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geschlossenen Gefäßen, darstellen läßt, allein er berücksichtigt nur das Auflösliche in der Asche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thierische Salz des Geber nicht die Eigenschaften des flüchtigen Alkali's, sondern sehr wunderbare; z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium, et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erste unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in seinen Experimentis lehrt ihn dieser mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harne darstellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum ultra non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann destillirt, und diese Operation mit dem zuerst Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei stets alle Fugen des Destillationsapparats gut verklebt sein sollen. Zuletzt sublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Destillirgeräthschaft Rücksicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

Digitized by Google

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieſes Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch ſcheint er ſeine Einwirkung auf den Geruchsſinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi. Bekanntwerden u. Darſtellung des flüchtigen Alkali's.

Das ſo gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemiſten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) ſpricht in ſeinem Liber lucis von einer Subſtanz, welche aus thieriſchen Subſtanzen in verſchloſſenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederſchlagung metalliſcher Subſtanzen dienen ſoll (vgl. Theil II., Seite 228); es ſcheint dieſes flüchtiges Laugenſalz geweſen zu ſein, allein die Angaben ſind zu unbeſtimmt, als daß ſie einer genauern Mittheilung werth wären. Iſaac Hollandus kannte den Harngeiſt, und beſchrieb ihn in ſeinem Tractat de spiritu urinae. Eine weſentliche Verbeſſerung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darſtellen lehrte. Baſilius meint, der spiritus salis urinae entſtehe in dem Menſchen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der ſolchen spiritus halte; in einem Anhange zu ſeinen »Schlußreden« — deſſen Aechtheit zwar beſtritten wird, jedoch wahrſcheinlich iſt, — ſagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Weſen zu bereiten; dieſer Proceß iſt aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daſelbſt der beſte Wein getrunken und des Menſchen Blut dazu genommen wird. Nun nimm ſauberen ſchönen Armeniſchen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlenſaures Kali) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine große Vorlag, ſo legt ſich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an kryſtalliſch.« Dieſe Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak ſcheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu ſein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnſalz enthalten iſt, ohne es aus dem erſtern wieder darzuſtellen; er zuerſt machte indeß darauf aufmerkſam, daß der Harngeiſt die Säuren ſättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thieriſchen Stoffen, und

Digitized by Google

Bekanntwerden u. Darſtellung des flüchtigen Alkalis.

glaubte zudem einen Unterſchied hinſichtlich der mediciniſchen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugenſalz aus der einen oder der andern dieſer Subſtanzen bereitet ſei. Glauber betrachtete dagegen in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identiſch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in ſeinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugenſalz ſei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinſte das aus Salmiak mit kohlenſaurem Kali bereitete. — Der Darſtellung aus Blut oder Urin mit einem Zuſatze von Potaſche gedenkt Mayow in ſeinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verſchiedenen thieriſchen Stoffen, welche er mit oder ohne Zuſatz von Potaſche oder Kalk deſtillirte; auch aus Salmiak.

Dieſe Angaben darüber, wie man das kohlenſaure Ammoniak darſtellen lernte, ſind hinreichend. Doch erhielt ſich noch längere Zeit die Anſicht, daß das aus verſchiedenen Subſtanzen gewonnene flüchtige Alkali ſehr verſchiedene mediciniſche Eigenſchaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts engliſche Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätheriſchen Oele beſtanden. Der Engländer Liſter theilte darüber 1700 mit, das erſtere werde aus Seide deſtillirt, der Franzoſe Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnſchädel eines gehängten oder ſonſt unnatürlich geſtorbenen Menſchen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirſchhorn und Elfenbein deſtillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Anſichten über dieſen Gegenſtand allgemeiner wurden, kann man 1758 ſetzen, wo Robert Doſſie in ſeiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thieriſchen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugenſalzes angeht, ſo heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Iſaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Baſilius Valentinus Uringeiſt oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meiſt gebraucht; noch im 17. bedient ſich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber ſagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den franzöſiſchen Antiphlogiſtikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Digitized by Google

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert ist mir nicht bekannt. Basilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, sagt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste. Boyle beschreibt in seiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darstellungen des flüchtigen Laugensalzes aus thierischen Stoffen bei Zusatz von Kalk; er bemerkte einen Unterschied zwischen der so sich ergebenden Substanz und der ohne Zusatz von Kalk oder durch Beifügung von Potasche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeist angeht, ohne indeß zu einem andern Schlusse zu kommen, als daß das flüchtige Laugensalz manchmal mit Weingeist gerinne, manchmal nicht. Dieses Gerinnen hatte Raymund Lull zuerst wahrgenommen; er sagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet. Nachher beschrieb es wieder van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt. Van Helmont betrachtete diese Gerinnung als einen sehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnsteine entstehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii. Ammoniak.

Boyle fand also, daß nicht jedes flüchtige Laugensalz diese Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterschied er flüchtiges Laugensalz von diesen Eigenschaften nicht von anderem. Ebenso werden in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potasche nicht unterschieden. Zuerst machte auf das kaustische Ammoniak Kunkel in seinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerksam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegensatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet sich das Studium des kaustischen Ammoniaks mit dem der kaustischen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Untersuchung des Ammoniakgases.

Ehe wir die Darstellung des letztern Körpers und die Ansichten über seine Constitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüssigkeit anführen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugensalz hinsichtlich seiner Reactionen von dem fixen nicht unterschieden; daß beide den Queckſilbersublimat mit Reactionen.

Digitized by Google

Ammoniak. Reactionen.

verschiedener Farbe präcipitiren, erwähnte zuerst Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666); nachher machte Boyle in mehreren seiner Abhandlungen wieder darauf aufmerksam. — Der weißen Nebel, durch welche sich das Ammoniak zu erkennen giebt, wenn man eine Säure nahe bringt, erwähnt zuerst Kunkel in seinen Anmerkungen von den Principiis chymicis (1677); omne acidum applicatum spiritui volatili, constituit fumum, sagt er. Auf dieselbe Erscheinung machten dann Boyle in seiner Natural history of human blood (1684), St. F. Geoffroy (1713), Fr. Hoffmann (1722) u. A. wieder aufmerksam.

Vorkommen und Bildung.

Zu dem schon im Vorhergehenden über das Vorkommen und die Bildung des flüchtigen Laugensalzes Mitgetheilten ist noch Folgendes nachzutragen. Das Vorkommen desselben in Pflanzen nahm zuerst Sylvius de le Boë am Löffelkraut u. a. wahr; daß Eisenrost, der sich langsam aus feuchter Eisenfeile bildet, solches enthält, fand zuerst Bourdelin 1683.

Entdeckung des Ammoniakgases.

Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks (1727), daß Salmiak und Kalk, in einer mit Wasser gesperrten pneumatischen Geräthschaft erhitzt, nicht nur keine Luft entwickeln, sondern daß nachher eine beträchtliche Menge Wasser in den Apparat eindringt. Priestley machte denselben Versuch, nahm das Quecksilber als sperrende Flüssigkeit, und entdeckte das Ammoniakgas. Er beschrieb es zuerst 1774 in seinen Experiments and Observations on different Kinds of Air, und nannte es alcaline air.

Constitution.

Ueber die Constitution des flüchtigen Laugensalzes wurde lange nichts Bestimmtes geäußert. Noch im 17. Jahrhundert glaubten mehrere Chemiker, es sei nur eine Abart des fixen Alkali's, und könne aus diesem dargestellt werden; so wollte Cadet 1763 aus fixem Alkali durch Destillation mit salpetersaurem Quecksilber und Weingeist flüchtiges hervorgebracht haben, und Macquer spricht in seinem Dictionnaire de Chymie noch 1778 ganz bestimmt aus, diese Verwandlung trete bei der Destillation des fixen Alkali's mit fetten Materien ein.

Nach der Entdeckung des Ammoniakgases sah man ein, daß jede Ansicht über die Constitution des flüchtigen Laugensalzes sich auf die Untersuchung dieses Gases stützen müsse (wie dieses Macquer zuerst richtig bemerkte), und die Bestandtheile desselben wurden jetzt bald erkannt. Priestley bemerkte schon, bald nachdem er dieses Gas zuerst dargestellt hatte, daß es unter dem Einflusse fortgesetzt hindurchschlagender elektrischer Funken sein Volum bedeutend vergrößert, und daß dabei ein brennbares Gas auftritt.

Digitized by Google

Ammoniak. Constitution.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkalis bewies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniaks plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahrs 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlensäure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahre 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

*) Thomas Johann Seebeck war zu Reval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Digitized by Google

Ammoniak. Constitution.

in Jena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniaksalz, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber in Berührung unter dem Einflusse der galvanischen Elektricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieser den Versuch, und stellte aus Ammoniaksalzen mittelst des Galvanismus und zuerst mittelst Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy schlossen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und also Sauerstoff enthalte; Davy hauptsächlich auch deßhalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerstoff absorbire, wenn es sich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Destillation des Amalgams bei Abschluß der Luft stets Ammoniak und Wasserstoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zersetzt werde. Gay-Lussac und Thénard wiederholten (September 1809) gleichfalls diese Versuche, und sprachen sich bestimmt dafür aus, daß die Metallisirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, sondern auf einer Verbindung mit Wasserstoff beruhe. Es ist interessant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüssen verleiteten; Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug diese Ansicht auch auf das Ammoniak über. Gay-Lussac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Wasserstoff aufnimmt, und sahen hierin eine Stütze für die Ansicht, auch das Kali verbinde sich bei der Metallisirung mit Wasserstoff. — Gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief sich hauptsächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron, und schrieb gleichfalls die Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung des Amalgams der Zerlegung von Wasser zu.

Mehrere Aufsätze über diesen Gegenstand wurden von den verschiedenen Seiten gewechselt, ohne daß sogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die hauptsächlichsten der Ansichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufstellten. H. Davy äußerte schon 1809, möglicher Weise könne der Wasserstoff das erste, das Ammoniak das zweite und der Stickstoff das dritte Oxyd desselben Metalls sein. Berzelius stellte 1810 die Ansicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerstoff enthalten sein müßten, wobei er sich

Digitized by Google

Ammoniak. Conſtitution.

auf das damals entdeckte Geſetz über das conſtante Verhältniß des Sauerſtoffs der Säure zu dem der Baſis in neutralen Salzen ſtützte. Und da die Analyſe das Ammoniak nur in Stickgas und Waſſerſtoffgas zerlegt, ſo nahm er an, in dieſen ſei Sauerſtoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewiſſen metalliſchen Körpers, des Ammoniums, ſollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerſtoff den Waſſerſtoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickſtoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. ſ. f. bilden. Später ſchrieb Berzelius, die chemiſche Einfachheit des Waſſerſtoffs zugeſtehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerſtoffgehalt zu, daß er den Stickſtoff als ein Oxyd eines hypothetiſchen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach beſtände der Stickſtoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerſtoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickſtoffs mit Waſſerſtoff vereinigt ſind, enthielte alſo Sauerſtoff in demſelben Verhältniß, wie die anderen Baſen. Dieſe Hypotheſe legte Berzelius namentlich noch 1819 in ſeiner Berechnung der chemiſchen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, trat indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwiſchen zur herrſchenden gewordenen Anſicht bei, wonach der Stickſtoff einfach und das Ammoniak alſo ſauerſtofffrei iſt, und ſuchte nun die Analogie des Ammoniaks mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des erſtern mit Sauerſtoffſäuren ſtets Waſſer enthalten ſei, was er ſo erklärte, daß das Ammoniak mit dem Waſſerſtoff des Waſſers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerſtoff des Waſſers zu einem Oxyd werde.

Dieſe Erklärung iſt bekannt, ebenſo daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniaks mit dem Waſſerſtoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier iſt nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung ſchon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar ſtets darunter den im Ammoniumamalgame mit Queckſilber verbundenen Körper verſtand, aber dem Worte den Begriff ſehr verſchiedenartiger Zuſammenſetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht ſchon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenſo bei Berzelius 1810 und in den zunächſt folgenden Jahren, wie denn in ſeiner erſten Abhandlung über die chemiſche Nomenclatur das Ammonium als Radical des Waſſerſtoffs und des Stickſtoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Waſſer verbun-

Digitized by Google

Ammoniak. Constitution.

den als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, stellte Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak sei den anderen Alkalien vergleichbar, wenn sich 1 Volum des ersteren Gases mit ½ Volum Wasserdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Wasser) vereinigt habe. Hiergegen schien zu streiten, daß Mitscherlich 1820 angab, 1 Aequivalent Kali werde in isomorphen Salzen durch 1 Aequivalent Ammoniak vertreten, wenn dieses mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden sei, was sich indeß bald berichtigte.

Salpetersaures u. schwefelsaures Ammoniak.

Die neueren Ansichten über die Constitution des Ammoniaks, ebenso die der Gegenwart ganz angehörigen Untersuchungen über die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze, können hier nicht besprochen werden. Hinsichtlich der anderen Ammoniaksalze erwähne ich hier noch kurz des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks; das erstere finde ich zuerst von Libavius gekannt; in seiner Alchymia (1595) meint dieser, (unreines) Vitriolöl gebe bei dem Abdampfen Krystalle, und setzt hinzu: Compendiosior ratio est per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in crystallos vel etiam pulverem, instar alcali. Nachher beschrieb wieder dieses Salz, und zuerst das salpetersaure Ammoniak, Glauber (in seiner Pharmacopoea spagyrica, 1667, und den Nachträgen dazu). Von ihm hieß das erstere Salz noch lange Sal ammoniacum secretum Glauberi; das letztere wurde als Nitrum flammans bezeichnet. Glauber bereitete beide Salze durch Vermischung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das schwefelsaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem viel gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungsweisen dafür an, so z. B. schwefelsaure Metallsalze durch Ammoniak zu zersetzen und die Flüssigkeit abzudampfen, welche Vorschrift sich bald nach Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet. —

Schwefelammonium.

Die verschiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium sind erst seit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit zusammenstellen, welche auf die Darstellung und Eigenschaften hierher gehöriger Präparate gehen. Die Bereitung solcher Verbindungen läßt sich bis in das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Basilius Valentinus spricht bereits mehrmals von der Destillation des Schwefels mit Kalk und Salmiak. In der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Ein blutroth Oel wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Salarmoniaco und gemeinem Schwefel gemacht«, und in den Schlußreden:

Digitized by Google

„Vom grauen (Schwefel-) Pulver und calce viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.“ Nach Basilius ist dieses Oel auch gut zum Tingiren der Metalle; ob er damit eine Metallverwandlung oder Metallfärbung gemeint hat, lasse ich dahingestellt sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts kannte dieselbe Bereitungsmethode Beguin, welcher ihrer in seinem Tirocinium chymicum (erschien zuerst 1608) erwähnt; er nannte das entstehende Product oleum sulphuris, von Anderen wurde es nach ihm spiritus fumans sulphuratus oder spiritus sulphuris volatilis Beguini genannt. Dieses Schwefelpräparat kannten auch van Helmont und Boyle; der Letztere erwähnt in seinen Experiments and Considerations touching colours (1663) der Dämpfe, welche dasselbe ausstößt, und welche Blei- und Silberlösungen schwärzen. — Boyle bezeichnete diesen Körper als a volatile tincture of sulphur; von den späteren Chemikern wurde derselbe nach Boyle auch spiritus fumans Boylei genannt. Fr. Hoffmann wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch den Namen (besonders wenn es mit Weingeist versetzt war) tinctura sulphuris volatilis Fr. Hoffmanni. Hoffmann wußte auch (Observationum physico-chymicarum L. III, 1722), daß es mit Quecksilber auf nassem Wege Zinnober bildet. Schwefelammonium.

Der Auflösung der Schwefelblumen in starkem Aetzammoniak erwähnt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732). Wegen der Aehnlichkeit der Wirkungen, welche dieses Präparat und die gemeine Schwefelleber auf Metallösungen äußern, wurde ersteres in dem vorigen Jahrhundert gewöhnlich als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. Reiner stellte dasselbe durch Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak zuerst Kirwan dar (1786). Eine Vergleichung der so entstandenen Verbindung mit der nach der ältern Methode bereiteten und genauere Versuche über die Wirkung der erstern auf Metallsolutionen stellte Berthollet 1796 an.

Ueber andere Verbindungen des Stickstoffs, als die eben durchgegangenen, kann ich hier nicht ausführlicher handeln, da die Entdeckung derselben meist in die neuere Zeit fällt und die Berichterstattung über sie deßhalb weniger dem hier hauptsächlich vorgesteckten Zwecke dient: die Kenntnisse und Ansichten der früheren Chemiker mit den jetzigen zu vergleichen.

Digitized by Google

Waſſer; Waſſerſtoff.

Einleitung. Quum inter omnia corpora, quae homines quotidie conspiciunt, aqua communissima habeatur omnium, eaque sensibus assiduo explorari, atque ad pleraque opera adhiberi soleat, evenit, ut putaverit unusquisque, se ejus naturam penitus perspexisse. Illi vero, qui sollicita cum cura ingenium illius intelligere sategerunt, vix invenere ullam rem, in rebus naturalibus, quae difficilius cognoscitur. So leitete Boerhave 1732 die Betrachtung des Waſſers in ſeinen Elementis chemiae ein, an der Genauigkeit der damaligen, über tauſend Jahre bereits als richtig anerkannten, Meinungen über das Waſſer zweifelnd. Und in der That hat die Chemie keinen andern Körper aufzuweiſen, hinſichtlich deſſen die Anſichten gleich lange Zeit hindurch ganz unbeſtritten waren, und doch plötzlich als irrig erkannt wurden.

Als Element galt das Waſſer ſeit den älteſten Zeiten bis vor wenigen Jahren; kaum vierzig Jahre ſind es, daß man noch die chemiſche Einfachheit des Waſſers zu vertheidigen ſuchte. In der moſaiſchen Schöpfungsgeſchichte wird des Waſſers als einer der erſten Stoffe, die geſchaffen wurden, erwähnt; bei den Indiern und Aegyptern wird in früheſter Zeit bereits das Waſſer als der Grundſtoff aller oder der meiſten anderen Körper angeſehen; bei den Griechen vertheidigte Thales (um 600 vor Chr.) die Anſicht, das Waſſer ſei das einzige wahre Element, nur aus ihm haben ſich alle anderen Körper gebildet, die Pflanzen und die Thiere verdanken ihm ihre Entſtehung. Als eins der Elemente wurde das Waſſer auch von Ariſtoteles angeſehen, und während mehr als tauſend Jahren herrſchte dieſe Lehre. Nichts über allmälige Bekanntwerdung dieſes Körpers haben wir alſo zu berichten, ehe wir zu der Unterſuchung übergehen, wie man

Digitized by Google

die Zusammengesetztheit des Wassers erkannte (die Unterscheidung und Untersuchung der Mineralwasser haben wir schon im II. Theil, Seite 50 ff. besprochen); wohl aber ist hier Einiges noch vorauszuschicken, was die lange behauptete Verwandlung des Wassers in andere als elementare betrachtete Stoffe angeht.

Verwandlung des Wassers in Erde.

Zweierlei Ansichten wurden hier lange geltend zu machen gesucht: das Wasser könne sich in gemeine Luft verwandeln, und: es könne zu Erde werden. — Ueber die erstere dieser Ansichten haben wir bereits im Vorhergehenden, Seite 188 f., berichtet, über die letztere ist hier vollständiger zu handeln.

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

Die Philosophen der frühesten Zeit, an deren Ansichten wir eben erinnerten, nahmen bereits an, aus dem Wasser könne sich durch Verdichtung erdige (feste) Materie bilden. Als ein aus Wasser gebildeter Körper solcher Art wird bald der Bergkrystall genannt. Diodor (um 30 v. Chr.) äußert sich schon, der Bergkrystall entstehe aus dem reinsten Wasser, nicht durch Kälte, sondern durch die Einwirkung himmlischen Feuers. Auf eine solche Ansicht über die Entstehung dieses Steins aus Wasser deutet auch der Name κρύσταλλος (Eis) hin, mit welchem ihn die Griechen belegten. Doch wird bald auch die mit dieser Benennung mehr übereinstimmende Meinung ausgesprochen, der Krystall entstehe aus dem Wasser nicht durch Wärme, sondern durch lange andauernde Kälte. So sagt Plinius, nachdem er von festen Körpern gesprochen hat, welche seiner Meinung nach aus Feuchtigkeit durch Wärme entstanden sind: Contraria huic causa crystallum facit, gelu vehementiore concreto. Non aliubi certe reperitur quam ubi maxime hibernae nives rigent, glaciemque esse certum est; unde et nomen Graeci dedere. Ebenso äußert sich der jüngere Seneca und mehrere Andere jener Zeit, und dieselbe Ansicht berichtet uns Isidorus aus dem 7. Jahrhundert. Agricola im 16. Jahrhundert bekämpfte erst diesen Irrthum; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum meint er, wenn der Krystall auf diese Art aus Wasser entstehe, so müsse er leichter sein als Wasser, wie ja auch das Eis auf diesem schwimme; und er bestreitet allgemein, daß aus reinem Wasser ohne einen Zusatz irgendwie eine steinige Materie entstehen könne: Satis intelligimus, ex sola aqua non gigni lapidem ullum. Und im 17. Jahrhundert meint Becher in seiner Physica subterranea (1669): Falsum

Digitized by Google

Anſicht, daß der Quarz verwandelt es Waſſer ſei.

est, ex glacie crystallos generari, quandoquidem etiam in locis generentur, ubi nec magna nec continua glacies observatur.

Die Anſicht, daß das Waſſer ſich durch Kälte zu ſteinigen oder erdigen Körpern verdichten laſſe, kommt ſeit jener Zeit ſeltener vor, und die Gelehrten, welche noch den Quarz für irgendwie kryſtalliſirtes reines Waſſer halten (Boyle, Bartholin, Henkel, Leibnitz u. A. thaten es noch), äußern ſich nicht genau, wie ihrer Meinung nach dieſe Umwandlung vor ſich ging. Dagegen gewinnen andere Ideen über eine ſolche Verwandlung des Waſſers Beſtand; es wird behauptet, das Waſſer laſſe ſich durch gewiſſe chemiſche Mittel zu Stein machen, oder es werde durch Wärme zu Erde, oder durch die Lebenskraft der Vegetabilien.

Ueber die alchemiſtiſche Verwandlung des Waſſers zu Stein.

Ueber die geheime chemiſche Verwandlung des Waſſers in Stein, deren nur einige alchemiſtiſche Schwärmer erwähnen, habe ich hier nur wenig anzugeben. Im 17. Jahrhundert glaubten viele Alchemiſten daran; Joh. Chr. Orſchall, ein heſſiſcher Bergbeamter, welcher 1684 eine Schrift über den Caſſius'ſchen Goldpurpur unter dem Titel Sol sine veste ſchrieb, erzählt darin eine ſolche Transmutation, die um's Jahr 1672 in Hamburg vorgekommen ſei, wo ein unbekannter Menſch vor einer anſehnlichen Geſellſchaft in einem Wirthshauſe ein Glas Brunnenwaſſer durch Zuſatz einer kleinen Menge einer unbekannter Subſtanz in harten Kryſtall verwandelt habe. Noch im vorigen Jahrhundert fanden ſolche Geſchichten Gläubige. Ein großer Apoſtel des Roſenkreuzerthums, Hofrath Schmid aus Jena, verwandelte 1754 vor den Augen des Apothekers Cappel in Kopenhagen ein Weinglas voll Waſſer mittelſt weniger Tropfen einer mitgebrachten Flüſſigkeit in Kryſtall; das Waſſer condenſirte ſich dabei in einen kleinern Raum und der entſtehende Stein gab Funken am Stahl. Die Wahrheit dieſer Geſchichte glaubte Profeſſor Kratzenſtein in Kopenhagen noch 1783 und 1784 ausdrücklich verbürgen zu können.

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

Verlaſſen wir dieſe Schwindeleien und gehen zu der Betrachtung über, wie ſich die Anſicht entwickelte und berichtigte, das Waſſer werde durch Hitze in Erde umgewandelt.

Boyle.

Man findet dies zuerſt in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts ausgeſprochen, faſt gleichzeitig von Boyle und von Borrichius. Boyle berichtet in ſeinen Experiments and Observations touching the origin of qualities and forms (1664) nach eigenen und fremden Verſuchen, aus einer Unze reinen Waſſers laſſen ſich durch fortgeſetztes Deſtilliren ſechs

Digitized by Google

Drachmen einer weißen, leichten, geschmacklosen und in Wasser unlöslichen Erde gewinnen. Boyle'n schien somit die Verwandlung von Wasser in Erde ziemlich erwiesen; doch äußerte er noch Zweifel, die er nicht wohl heben konnte, weil ihm ein großer Theil der bei der langwierigen Operation erhaltenen Erde verloren gegangen war. Ein Freund hatte ihn zwar versichert, das Glasgefäß, worin man diese Verwandlung vornehme, werde dabei nicht angegriffen, aber Boyle stellte sich doch die Frage, ob wohl ein Glas, worin man so Wasser in Erde verwandle, nachher noch gerade so viel wiege, wie ein leeres, in gleicher Wärme mit dem vorigen erhaltenes; eine Frage, die er nicht selbst löste, aber durch deren Beantwortung Lavoisier hundert Jahre später den Ungrund von Boyle's Glauben darthat. Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Bestimmtere Folgerungen, als Boyle, zog aus ähnlichen Versuchen Olaus Borrichius*); er beschreibt in seiner Schrift: Hermetis, Aegyptiorum et Chemicorum sapientia ab Hermanni Conringii animadversionibus vindicata (vergl. Theil II, Seite 247 f.), 1674 folgende Versuche: 100 Pfund Schnee-, oder Regen-, oder Hagelwasser, in gläsernen Gefäßen verdampft, verwandelten sich in eine staubige Erde, die zum Theil aus Kochsalz zu bestehen schien. Er beruft sich auch auf Erfahrungen des Oxfordischen Arztes Edmund Dickinson, welcher gefunden habe, das Wasser gebe selbst nach hundertmaliger Destillation beim Verdampfen noch Erde. Borrichius behauptete, durch immer wiederholtes Destilliren könne man Wasser ganz und gar in eine feuerfeste, unschmackhafte Erde verwandeln. Borrichius.

Diese Ansichten erhielten die Zustimmung der meisten Naturforscher; selbst Newton glaubte in seiner Optice (1701) an diese Verwandlung. Der erste, welcher sich dagegen aussprach, war Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732); auch er erhielt bei der Destillation von Regenwasser ein wenig Erde, leitete diese aber von dem feinen Staube ab, Boerhave.

*) Olaus Borrichius, geboren 1626 zu Borchen auf Jütland (von welchem Orte er sich Borrichius nannte), gestorben 1690 als Professor der Philologie, Poesie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, war ein eifriger Vertheidiger der Alchemie und suchte namentlich das hohe Alter dieser Wissenschaft eifrig und mit großer Belesenheit, aber mit wenig Kritik, nachzuweisen. Außer dem obengenannten Werke erschienen noch von ihm: Dissertatio de ortu et progressu Chemiae (1668), und (erst nach seinem Tode): Conspectus scriptorum chemicorum (1697).

Digitized by Google

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

welcher ſtets ſich in der Atmoſphäre befinde und in den Gefäßen ablagere; um je öfter man die Deſtillation des Waſſers aus neuen Gefäßen wiederhole, um ſo mehr Staub bringe man ſo in das Waſſer. Boerhave glaubt wohl, daß das Waſſer bei der Vereinigung mit anderen Körpern feſt werden könne, aber daß die Elemente des Waſſers ohne Zuſatz eines andern Körpers nur durch Deſtillation ſich in Erde verwandeln, ſei bis dahin noch durch kein zuverläſſiges Experiment bewieſen.

C. J. Geoffroy.

Die unrichtigere Meinung wurde indeß durch Boerhave's Urtheil nicht unterdrückt; ſchon 1738 behauptete C. J. Geoffroy in den Memoiren der Pariſer Akademie wieder die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Deſtillation. Er deſtillirte daſſelbe Waſſer zwanzigmal, und ob er gleich ſich ſtets neuer Glasgefäße bediente, bildete ſich doch bei jeder

Eller.

Operation eine neue Menge eines erdigen Reſiduums. — Eller ſuchte 1746 in den Denkſchriften der Berliner Akademie zu zeigen, nicht nur durch Deſtillation, ſondern auch durch Reiben in einem gläſernen Mörſer könne das Waſſer in Erde verwandelt werden. In ſeinen »Anmerkungen

Pott.

über verſchiedene Sätze und Erfahrungen des Hrn. Eller« erklärte Pott 1756 ganz richtig dieſe Erde für Abgeriebenes, und führte zum Beweiſe an, daß ſie in heftigem Feuer wieder zu Glas ſchmelze; Eller's Replik (1757), daß ſein Mörſer und ſeine Keule vom härteſten Glas und ſehr glatt ſeien, auch keine Spur von Abnutzung zeigten, ſchien indeß damals den Meiſten befriedigend. Der Glaube an eine ſolche Verwandlung des

Marggraf.

Waſſers in Erde wurde namentlich durch Marggraf's Autorität noch beſtärkt, welcher 1751 und 1756 in den Denkſchriften der Berliner Akademie Verſuche publicirte, wonach das reinſte natürliche und ſelbſt das deſtillirte Waſſer bei nochmaliger Deſtillation Erde abſetze. Hundert Berliner Quart des reinſten Regenwaſſers lieferten ihm hundert Gran Kalkerde nebſt etlichen Gran Salz- und Salpeterſäure; hundert Quart Schneewaſſer hinterließen ſechzig Gran Kalkerde, einige Gran Salzſäure und eine ſchwache Spur Salpeterſäure. Aus dreizehnmal deſtillirtem Waſſer erhielt er bei jeder neuen Deſtillation noch Erde, um ſo mehr, je ſtärkere Hitze er angewandt hatte; die erhaltene Erde beſtand zur Hälfte aus Kalkerde, zur Hälfte aus Kieſelerde. Den (von Boerhave gemachten) Einwurf, dieſe Erde komme von dem atmoſphäriſchen Staube, ſuchte Marggraf zu widerlegen, indem er das Waſſer in eine mit der Retorte hermetiſch verbundene Vorlage überdeſtillirte, wo ſich doch Erde bildete; auch behauptete er,

Digitized by Google

dieſe Erde bilde ſich, wenn man nur das Waſſer in verſchloſſenen Glas- Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.
gefäßen ſehr anhaltend ſchüttele. Marggraf meinte, dieſe Erde bilde ſich in ähnlicher Art aus dem Waſſer, wie das Queckſilber bei dem Schütteln und ähnlichen Operationen ein ſchwarzes Pulver abſetze. — So glaubte auch Leidenfroſt bei ſeinen bekannten Verſuchen über das Verhalten Leidenfroſt.
des Waſſers auf erhitztem Metall (in ſeiner Dissertatio de aquae communis nonnullis qualitatibus, 1756) an eine ſolche Verwandlung, weil das Waſſer nach ſeiner Verdampfung in einem eiſernen Löffel ſtets Erde urücklaſſe.

Daß alle ſolche Verſuche die Verwandlung des Waſſers in Erde nicht beweiſen, ſuchte 1767 vor der Pariſer Akademie Le Roy darzuthun. Er Le Roy.
meinte, die Erde ſei nur dem Waſſer aufgelöst beigemiſcht; ohne daß ſie bei jedesmaliger Deſtillation neu entſtehe, ſetze ſich dabei immer nur ein Theil von ihr ab, während der größere Theil mit überdeſtillire; durch fortgeſetzte Deſtillation könne man wohl die im Waſſer enthaltene Menge Erde vermindern, aber nie gänzlich abſcheiden, und deßhalb ſetze ſich auch bei noch ſo oft wiederholter Deſtillation eine kleine Menge Erde ab.

Zuerſt zeigte den wahren Urſprung dieſer Erde Lavoiſier; ſeine Lavoiſier.
Verſuche über dieſen Gegenſtand ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1770 enthalten. Anſtatt das Waſſer oft wieder von Neuem zu deſtilliren, hielt es Lavoiſier längere Zeit in einem verſchloſſenen Apparat (dem Pelican der Alchemiſten) im Kochen, wo das verdampfende Waſſer ſich im obern Raume condenſirte, und ſtets wieder nach unten floß, um von Neuem zu verdampfen. Etwas über drei Pfund Waſſer ließ er hierin länger als ein Vierteljahr kochen; der Apparat hatte jetzt noch daſſelbe Gewicht, wie vorher. Das Waſſer enthielt jetzt 20,4 Gran Erde, das Glas des Gefäßes hatte hingegen um 17,4 Gran an Gewicht abgenommen. Lavoiſier, dieſe Gewichtsverſchiedenheit als einen Verſuchsfehler erkennend, ſchloß aus dieſer Beobachtung, das Waſſer werde beim Sieden in Glasgefäßen nicht in Erde verwandelt, ſondern die, welche ſich nach dieſer Operation darin finde, rühre von einer Auflöſung des Glaſes her.

Dieſer Schluß wurde indeß nicht von allen Chemikern als richtig an- Demachy.
erkannt. Demachy ſuchte ihn durch Verſuche zu entkräften, welche er 1774 in dem Journal de Physique mittheilte. In zwei mit den Hälſen zuſammengeſchmolzenen Retorten, deren eine er mit Waſſer gefüllt hatte,

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.

deſtillirte er dieſes herüber und hinüber; nach der ſechzehnten Deſtillation hatte der Apparat an Gewicht abgenommen, was Demachy als auf einer Verwandlung von Waſſer in Luft beruhend erklärte; es hatte ſich Erde gebildet, und die Glasgefäße ſollten an Gewicht nichts verloren haben. — Achard, welcher Verſuche über denſelben Gegenſtand in dem Berliner Journal littéraire 1776 mittheilte, vermied den Gebrauch der Glasgefäße; er ließ Waſſer auf einer reinen ſilbernen Platte verdampfen und erhielt Erde, deren Entſtehung er jedoch lieber in einer Scheidung, als in einer Verwandlung ſuchen wollte. So kamen mehrere Verſuche zuſammen, welche viele Chemiker in ihren Anſichten über dieſe wichtige Frage unſicher machten.

Achard.

Scheele.

Scheele nahm deßhalb die Unterſuchung derſelben auf's Neue vor; die Reſultate theilte er in der Vorrede zu ſeiner »Unterſuchung von Luft und Feuer« (1777) mit. Er fand als Beſtandtheile der bei dem Kochen des Waſſers in Glasgefäßen entſtehenden Erde Kieſelerde und wenig Kalkerde, und außerdem, daß das Waſſer Kali aufgelöst enthält; es waren alſo die Beſtandtheile des Glaſes in dem Waſſer enthalten; das Glasgefäß ſelbſt war angegriffen. Er kam ſo zu demſelben Schluſſe, wie Lavoiſier.

Wir wollen die ſpäteren Discuſſionen über dieſen Gegenſtand, den man ſchon damals als abgeſchloſſen anſehen konnte, nur kurz betrachten.

Wallerius.

Fontana.

Wallerius, welcher ſchon früher die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Erhitzen oder Reiben behauptet hatte, griff Lavoiſier's und Scheele's Verſuche an. Fontana betrachtete noch 1779 die Frage als unentſchieden, und behauptete dabei, wenn Waſſer in verſchloſſenen Gefäßen erhitzt werde, ſo würden dieſe ſchwerer; 1782 jedoch erklärte er ſich entſchieden gegen die ältere Anſicht. Vollſtändig erledigt wurde der Gegenſtand durch die Verſuche, welche Carl von Dalberg (»Neue chemiſche Verſuche, um die Aufgabe aufzulöſen, ob ſich das Waſſer in Erde verwandeln laſſe«, 1783) anſtellen ließ. Er ließ 50,000 Tropfen Waſſer auf erhitzten ſilbernen Platten verdunſten, und es fand ſich, daß dabei keine Erde entſteht, ſondern nur die allenfalls im Waſſer ſchon enthaltene abgeſetzt wird.

Dalberg.

So vieler Anſtrengungen bedurfte es, eine Anſicht zu widerlegen, welche von den ausgezeichnetſten Chemikern lange behauptet worden war. Gleich viele Unterſuchungen wurden darüber angeſtellt, inwiefern die Lebenskraft, und namentlich die der Vegetabilien, Waſſer in Erde verwandeln könne.

Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde bei der Vegetation.

Digitized by Google

Kann gleich dieſe Frage jetzt vielleicht als entſchieden angeſehen werden, ſo ſind doch die letzten Unterſuchungen darüber noch ſo neu, daß ſie hier nicht beſprochen werden dürfen. Nur über die älteren Verſuche will ich hier Einiges kurz mittheilen. Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde bei der Vegetation.

So alt die Behauptung iſt, Waſſer bilde die erdigen Beſtandtheile der Pflanzen (wenn man des Thales Lehre, daß die Pflanzen nur verdichtetes Waſſer ſeien, ſo deuten will), ſo ſpät folgten erſt die Verſuche, ſie auf experimentalem Wege zu beweiſen. Van Helmont war, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, der Erſte; ſeinen Hauptverſuch habe ich bereits (im I. Theil, Seite 120) mitgetheilt. Ihm folgte Boyle, welcher in ſeinem Chemista scepticus (1661) Beobachtungen an Pflanzen mittheilt, deren erdige Beſtandtheile bei dem Wachſen an Gewicht zunahmen, ohne daß die Erde, worin ſie ſtanden, an Gewicht verlor; auch er entſchied ſich, das Waſſer, womit ſie begoſſen wurden, habe ſich in Erde verwandelt. Ebenſo urtheilte Eller in den Denkſchriften der Berliner Akademie für 1746 (er ließ Pflanzen in reinem Waſſer wachſen); ebenſo Bonnet, Duhamel, Wallerius und viele andere Naturforſcher des 18. Jahrhunderts, wie des jetzigen. — Dieſe Art der Verwandlung wurde weniger als eine chemiſche betrachtet, und wir wollen uns mit der Aufzählung der ſpäteren Beobachter nicht aufhalten; der Glaube an ſie wurde erſchüttert, als dargethan wurde, das Waſſer ſei durch chemiſche Mittel nicht in Erde zu verwandeln. Dieſes aber zeigten die eben angegebenen Unterſuchungen Lavoiſier's, Scheele's und Dalberg's; noch mehr wurde man von dieſer Wahrheit überzeugt, als man die Zuſammenſetzung des Waſſers richtig kennen lernte.

Das Waſſer wurde bis zu 1781 allgemein als ein einfacher Körper angeſehen; man kannte keine Beſtandtheile deſſelben. Wenn einige Stellen aus früheren Schriftſtellern hiergegen zu ſtreiten ſcheinen, ſo beruht dies auf dem Unterſchiede, den man zwiſchen einfachen (unzerlegten) Körpern und Elementen gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu machen verſuchte; Boyle z. B., ob er gleich Beſtandtheile des Waſſers nicht kennt, zweifelt doch in ſeinem Chemista scepticus (1661), ob es wirklich ein Element zu nennen ſei, da er unter den Elementen unverwandelbare Körper verſtanden wiſſen wollte, und das Waſſer doch in Erde verwandelbar ſei. In gleichem Sinne, und zudem gewöhnliches (unreines) Waſſer Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers.

Digitized by Google

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers.

mit reinem verwechſelnd, meint Becher in ſeiner Schrift de minera arenaria perpetua (1680): Aqua pro elemento vel simplici corpore non habenda est, sicuti Robertus Boyle recte docet, sed mixtum ens esse reputandum est, quod multum de terra aliqua, quae terreae et salsae naturae est, in se contineat, sicuti universum mare, maxima sc. pars mundi, evincit. Dieſe Aeußerungen beweiſen alſo nichts dagegen, daß das Waſſer ſtets als ein chemiſch einfacher Körper galt, und die summa simplicitas, welche ihm Boerhave im Einklange mit den früheren Chemikern ausdrücklich zuſchrieb, wurde von allen Späteren bis zu 1781 ebenſo einſtimmig anerkannt. Ganz beſtimmt nennt es Macquer noch 1778 einen chemiſch unzerlegbaren Körper, der deßhalb den Elementen zuzuzählen ſei.

Zu der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers leitete der ſynthetiſche Weg, die Verbrennung des Waſſerſtoffs. Die früheren Wahrnehmungen über dieſen Körper müſſen wir hier einſchalten.

Waſſerſtoff. Erkenntniß ſeiner Eigenſchaften.

Die älteren Alchemiſten ſcheinen keine Kenntniß von dieſem Gas gehabt zu haben; noch Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert, welcher wiederholt die Auflöſung des Eiſens in Schwefelſäure beſchreibt, gedenkt nicht mit einem Worte der dabei ſich entwickelnden Luftart. Paracelſus in dem folgenden Jahrhunderte machte zuerſt darauf aufmerkſam; ſeine Archidoxa enthalten die Beſchreibung, wie ſich Eiſen in verdünntem Vitriolöl auflöst, mit der Bemerkung: »Luft erhebt ſich und bricht herfür gleichwie ein Wind«. Auf die Entzündbarkeit und den übeln Geruch der hier entſtehenden Luft machte in dem Anfang des 17. Jahrhunderts Turquet de Maperne in ſeiner Pharmacopoea aufmerkſam; die Entzündbarkeit der aus Eiſen mit Salzſäure oder verdünnter Schwefelſäure ſich entwickelnden Luft beſprach auch Boyle in ſeinen New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672), in ſeiner General History of the Air (1692) u. a. Doch wurde dieſe Eigenſchaft wenig beachtet; Mapow, welcher Waſſerſtoffgas entwickelte (vergl. Seite 181), erwähnt dieſer Eigenthümlichkeit nicht; Becher, der daſſelbe Gas gekannt zu haben ſcheint, ebenſo wenig. N. Lemery ſagt nichts davon in den erſten Ausgaben ſeines Cours de Chymie: erſt 1700 ſchenkte er dieſer Eigenſchaft Aufmerkſamkeit, wo er durch Verſuche mit dem brennbaren Gas, die er vor den Augen der Pariſer Akademie anſtellte, eine Erklärung für den Donner

Digitized by Google

geben wollte. Seine Beſchreibung iſt ausführlicher, als irgend eine vor ihm gegebene; er ſagt (in den Memoiren der Akademie für 1700): J'ai mis dans un matras de moyenne capacité et dont le cou avait été coupé, trois onces de bon esprit de vitriol, et douze onces d'eau commune; j'ai fait un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté en plusieurs réprises une once ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait une ébullition et des vapeurs blanches; j'ai presenté une bougie allumée à l'embouchure du matras; cette vapeur a pris feu, et en même temps a fait une fulmination violente et éclatante; j'en ai encore approché la bougie allumée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations semblables à la première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez souvent rempli d'une flâme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de la liqueur, et quelque fois la flâme a duré un espace de temps assez considérable au cou du matras*).

Lemery bemerkte noch, daß die Salzſäure dieſelbe Wirkung thue, wie die Schwefelſäure, daß aber die Salpeterſäure zu dieſen Verſuchen nicht anwendbar ſei.

Wenig wurde zu der Kenntniß des Waſſerſtoffs in der nächſten Zeit beigetragen. Seine detonirende Eigenſchaft, wie ſie Lemery bemerkt hatte, kannte auch Kunkel, welcher in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) bei Gelegenheit der Bereitung des Eiſenvitriols darüber ſpricht; auch Stahl nimmt in ſeiner Schrift »von dem ſogenannten sulphure« (1718) darauf Bezug. Erſt Cavendiſh fügte Neues zu der Erkenntniß dieſes Gaſes. In ſeinen Experiments on factitious Air zeigte er (1766), daß das Waſſerſtoffgas, welches er inflammable air nannte, eine eigenthümliche Luftart ſei; daß dieſelbe Luftart entſteht, wenn man Eiſen, oder Zinn, oder Zink in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure auflöst; daß die verſchiedenen Metalle verſchieden viel von dieſer Luftart geben, nach ſeinen Beſtimmungen Eiſen $1/22$ (richtig $1/28$), Zink $1/24$ (richtig $1/32$), Zinn $1/44$ (richtig $1/59$) ſeines Gewichts. Das ſpec. Gewicht des Gaſes beſtimmte er zu $1/11$ (richtiger $1/14$) von dem der gemeinen Luft. Auf

*) Die ſo hervorgebrachte Flamme heißt bei den Chemikern des 18. Jahrhunderts manchmal lumen philosophicum. — Den Ton, welchen eine ſolche Flamme in einem darüber geſtürzten Glaskolben hervorbringt und der einer paſſenden Vorrichtung den Namen der chemiſchen Harmonika geben ließ, bemerkte zuerſt Higgins 1777.

Digitized by Google

Waſſerſtoff. ſeine anderen Wahrnehmungen und Anſichten werde ich gleich zurückkommen.

Bald nach Cavendiſh entdeckte man noch mehrere Bereitungsarten des Waſſerſtoffgaſes. De Laſſone und Scheele entdeckten gleichzeitig, daß das Zink auch bei ſeiner Auflöſung in ätzendem flüchtigen oder fixen Alkali ſolche entzündliche Luft entwickle; die Verſuche des Erſtern ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1776, die des Letztern in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) beſchrieben.

Daß das Waſſerſtoffgas bei Miſchung mit Luft durch den kleinſten elektriſchen Funken entzündet wird, entdeckte Volta 1777. — Daß der unangenehme Geruch, den man meiſt an ihm wahrnimmt, ihm weſentlich zukomme, glaubte noch Fourcroy 1801 in ſeinem Système des connaissances chymiques.

Benennungen. Ehe ich zu der Betrachtung der Anſichten übergehe, welche man über das Waſſerſtoffgas hegte, will ich die Benennungen deſſelben kurz anführen. Man bediente ſich im 18. Jahrhundert des ſchon von van Helmont für alle entzündlichen Luftarten gebrauchten Namens Gas pingue; Cavendiſh's Bezeichnung inflammable air ging überſetzt in alle Sprachen über; die Benennung Hydrogen oder Waſſerſtoff datirt von 1787, wo ſie in der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur aufgeſtellt wurde.

Verwechſelung des Waſſerſtoffs mit anderen entzündlichen Gaſen. Die letzte Benennung iſt die einzige, welche ſpäter zur Bezeichnung des reinen Waſſerſtoffs diente; alle früheren Namen, und im Anfang ſelbſt die Bezeichnung Hydrogen bei Einigen, gingen auf alle entzündlichen Luftarten. Man hielt dieſe alle für nicht weſentlich verſchieden; neben die Luft aus Eiſen oder Zink und Säure ſtellte man die entzündliche Luft, welche bei der Deſtillation organiſcher Subſtanzen entweicht, die verſchiedenen Kohlenwaſſerſtoffe, das Kohlenoxydgas, den Dampf des Aethers, Salpeteräthers u. ſ. f. Man glaubte, es gebe nur Eine entzündliche Luft; dieſe könne zwar mit verſchiedenen anderen Subſtanzen verunreinigt ſein, aber in jeder entzündlichen Luft müſſe das reine brennbare Gas, unſer Waſſerſtoff, enthalten ſein. So ſagt Fourcroy noch 1793 in ſeinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie: Il en est, à la verité, quelques-uns qui pensent qu'il y en a réellement plusieurs espèces (d'air inflammable); tels sont, suivant eux, le gaz inflammable obtenu du fer et du zink par l'eau, qui brule en rouge et détonne avec l'air vital; celui que Lasonne a retiré du bleu de Prusse, de la réduction des fleurs de zink

Digitized by Google

par le charbon, qui brule sans détonner avec l'air; le gaz inflammable des marais, qui brule en bleu et ne détonne pas; celui que l'on obtient de la distillation des matières organiques, et qui ressemble au gaz des marais. Mais une analyse exacte nous a prouvé que ces deux derniers sont des composées de véritable gaz hydrogène pur détonnant avec du gaz azote et de l'acide carbonique en différentes proportions, et nous étions portés à croire, avec l'illustre Macquer, en 1782, qu'il n'y a qu'un être de cette espèce susceptible de plusieures modifications par ses combinaisons avec différentes substances. Les travaux d'un grand nombre de physiciens ont confirmé cette opinion. — Je crois donc qu'on peut regarder comme démontré aujourd'hui, qu'il n'y a qu'un seul espèce de gaz inflammable provenant toujours de la décomposition de l'eau, la reformant par son union avec l'air vital; en un mot, qu'il n'existe dans ce genre que le gaz hydrogène présentant plus ou moins d'inflammabilité et des couleurs diverses dans sa combustion, suivant qu'il est mêlé ou combiné avec différens autres corps. Waſſerſtoff.

Bei der ſpeciellen Geſchichte mehrerer brennbaren Gaſe werde ich auf ſolche Verwechſelungen zurückkommen. Eine Trennung derſelben von dem reinen Waſſerſtoffgas wurde dadurch vorbereitet, daß man die Eigenſchaft des letztern kennen lernte, bei dem Verbrennen reines Waſſer zu geben. Was nur dieſes letztere Verbrennungsproduct giebt, nannte man ſpäter reines Waſſerſtoffgas. Dieſe letztere Entdeckung über die Waſſerbildung bei dem Verbrennen ließ auch die Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs ſich berichtigen; hinſichtlich der früheren iſt Folgendes zu bemerken.

Schon im 17. Jahrhundert ſcheint man die Anſicht gehabt zu haben, das bei der Auflöſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde brennbare Gas ſei der brennbare Beſtandtheil der Metalle. Daß dieſe Luft aus dem Metall komme, ſcheint Becher's Anſicht geweſen zu ſein, welcher in ſeinem Oedipus chymicus (1664), ſehr undeutlich übrigens, von einem aëre congelato corporum redet, qui in generatione metallorum inhalat, exhalat et coruscat. Beſtimmt erklärt dieſe Luftart für den entzündlichen Beſtandtheil der Metalle (den Schwefel derſelben, wie man damals ſagte) N. Lemery (1700) in ſeiner oben erwähnten Abhandlung: Il faut nécessairement, que le soulfre qui s'exalte en vapeur et qui s'enflâme, vienne uniquement de la limaille de fer, car ni l'eau ni l'esprit de vitriol, et principalement le plus fort, comme celui que j'ai employé, n'ont rien Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

Digitized by Google

Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

de sulfureux ni d'inflâmable, mais le fer contient beaucoup de soulfre, comme tout le monde le sait; il faut donc que le soulfre de la limaille de fer ayant été rarefié et développé par l'esprit de vitriol, se soit exalté en une vapeur très susceptible du feu.

Dieſe Anſicht, daß das entzündliche Gas der brennbare Beſtandtheil der Metalle, das Phlogiſton, ſei, erhielt ſich lange (vergl. bei der Geſchichte des Phlogiſtons, Seite 153 ff. dieſes Theiles). Cavendiſh entwickelte ſie 1766, Volta deutete dieſelbe Anſicht an, wenn er dieſes Gas in ſeiner Lettera sull' aria inflammabile (1776) einen luftigen Schwefel, solfo aereo, nannte; ſpäter (in einer neuen Ausgabe des vorigen, 1778) meinte er, es ſei ein mit luftigem Salze vereinigtes Phlogiſton, flogisto legato strettamente con una maniera di sale aereo. Daß Phlogiſton ſein Hauptbeſtandtheil ſei, meinten alle ſpäteren Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems; Scheele betrachtete (1777) es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiſton; Andere glaubten, in ihm ſei außer Phlogiſton auch etwas von der Säure, die zu ſeiner Bereitung gedient habe, enthalten. Die meiſten Anhänger fand aber unter den Phlogiſtikern die von Kirwan ſeit 1781 vertheidigte Anſicht, Waſſerſtoffgas und Phlogiſton ſeien ganz identiſche Körper (vergl. Seite 153).

Was dieſer Anſicht damals großes Gewicht gab, die Entdeckung der Fähigkeit des Waſſerſtoffs, Metallkalke zu reduciren u. a., habe ich am eben angeführten Orte bereits auseinandergeſetzt. Aber kurz nach der Zeit, wo ſie Kirwan am conſequenteſten entwickelte, wurde ſie durch eine neue Entdeckung geſtürzt; die Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers zeigte, wie man die Entwicklung des Waſſerſtoffs bei der Löſung von Metallen erklären kann, ohne anzunehmen, er komme aus dem Metall.

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers und Beobachtungen über die Verbrennung des Waſſerſtoffs.

Was bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs vorgeht, hatte man ziemlich früh zu beachten angefangen. N. Lemery erwähnt 1700 der Exploſion, welche ſtattfindet, wenn dieſes Gas mit Luft gemiſcht entzündet wird; daß reines Waſſerſtoffgas bei der Entzündung nicht explodirt, wußte er, giebt aber eine ſehr undeutliche Erklärung für den ſo verſchiedenen Erfolg: Quand ces fumées (das Gas) sortiront trop vite, et qu'on y mettrait la bougie allumée, elles ne feraient que s'enflâmer au cou du matras sans faire de fulmination; car ce bruit ne vient que de ce que le soulfre de la matière étant allumé jusque dans le fond du matras, trouve de la résí-

Digitized by Google

stance à s'élever, et il fait un grand effort pour fendre l'eau et se débarasser. — Kunkel und Stahl kannten dieſe explodirende Eigenſchaft gleichfalls. Cavendiſh beſtimmte zuerſt 1766, innerhalb welcher Grenzen bei der Vermiſchung mit Luft das Waſſerſtoffgas noch explodirt; er fand, daß eine Miſchung aus 1 Volum des letztern mit mehr als 9 Volumen der erſtern nicht mehr detonirt, und daß eine Miſchung aus 11 Volumen des letztern mit weniger als 2 Volumen der erſtern ohne Exploſion verbrennt; er ermittelte außerdem noch, daß die Miſchung aus 3 Volumen Waſſerſtoff und 7 Volumen gemeiner Luft am ſtärkſten explodirt.

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers und Beobachtungen über die Verbrennung des Waſſerſtoffs.

Nach der Entdeckung des Sauerſtoffs (1774) fand man bald, daß das entzündliche Gas bei Miſchung mit dieſem noch ſtärker explodirt, als mit gemeiner Luft; Prieſtley beſprach dieſes ſchon 1775, und gab an, 1 Volum des entzündlichen Gaſes explodire am ſtärkſten, wenn es mit ½ Volum Sauerſtoff gemiſcht ſei. Die Miſchung in denſelben Verhältniſſen nannte Volta 1776 aria tonante, welche Bezeichnung in die meiſten Sprachen (Knallluft im Deutſchen) übergegangen iſt *).

Daß bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs in gemeiner Luft oder in Sauerſtoffgas Volumsverminderung ſtattfindet, wurde gleichfalls bald bemerkt. Scheele beſchrieb dies 1777 in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer; Volta benutzte dieſen Umſtand 1778 behufs der Eudiometrie, und gab an, die entzündliche Luft verzehre bei dem Verbrennen ihr halbes Volum Sauerſtoff.

Was aber hierbei entſtehe, blieb noch unbekannt. Zwar bemerkten Macquer und de la Metherie ſchon 1776, daß ſich an einer Porzellantaſſe, welche über die Flamme von Waſſerſtoff gehalten wurde, durchſichtige Feuchtigkeit, wie Waſſer, abſetzte, allein man dachte nicht daran, dieſes Waſſer als das eigentliche Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs zu betrachten. Lavoiſier ſagte 1777, am Ende ſeiner Abhandlung über den

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt.

*) Zu den Angaben, welche ich im II. Theil, Seite 24, über das Knallgasgebläſe machte, habe ich noch nachzutragen, daß Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über das Sauerſtoffgasgebläſe (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1782) ſagt: Der Präſident de Saron habe ihm einen ſinnreichen Gedanken mitgetheilt, Körper, welche man nicht auf Kohle legen dürfe, ſtark zu erhitzen. Man ſolle aus einer Röhre Waſſerſtoffgas, aus einer andern Sauerſtoffgas zuſammenſtrömen laſſen, man erhalte ſo eine ſehr weiße, helle und heiße Flamme, welche leicht Eiſen ſchmelze, aber nicht Platin.

Digitized by Google

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt.

Pyrophor, die entzündliche Luft, welche man aus Metallen mit Schwefel- oder Salzſäure erhalte, ſcheine bei dem Verbrennen diejenige Säure zu geben, durch welche man ſie erhalten habe. Er ſuchte damals über dieſen Gegenſtand ſich genauer zu unterrichten, und ſtellte noch 1777 gemeinſchaftlich mit Bucquet Verſuche darüber an. Er hatte jetzt die Anſicht, es möge ſich bei der Verbrennung des entzündlichen Gaſes wohl ſchweflige oder Schwefelſäure bilden; Bucquet glaubte, es würde Kohlenſäure entſtehen; ſie fanden aber weder die eine noch die andere Vermuthung beſtätigt. Lavoiſier konnte indeß den Gedanken nicht aufgeben, es müſſe ſich hierbei, wie bei der Verbrennung des Phosphors, der Kohle, des Schwefels u. ſ. w., eine Säure bilden, und ſtellte deßhalb im Winter von 1781 auf 1782 neue Verſuche an, gemeinſchaftlich mit Gengembre; ſie brachten reines Waſſer, Kalkwaſſer oder Kalilöſung in den Raum, wo die Verbrennung vor ſich ging, um den geſuchten Körper aufzuſammeln, aber ohne dabei eine Säure als Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs finden zu können. Bei dieſen Verſuchen beobachteten Lavoiſier und Gengembre auch, daß Sauerſtoff in einer Atmoſphäre von Waſſerſtoff ebenſo brennt, wie Waſſerſtoff in einer Atmoſphäre von Sauerſtoff. Endlich 1783 unterſuchte Lavoiſier noch einmal, und jetzt mit Erfolg, dieſen Gegenſtand gemeinſchaftlich mit La Place, nachdem er durch den engliſchen Naturforſcher Blagden, der ſich gerade in Paris befand, benachrichtigt worden war, Cavendiſh habe entdeckt, das geſuchte Verbrennungsproduct ſei — Waſſer.

Cavendiſh's Entdeckung gingen einige andere Arbeiten engliſcher Gelehrten voraus, welche wir hier anzuführen haben. Warltire theilte 1781 brieflich an Prieſtley mit, daß er, wie der Letztere ſchon vor ihm, bemerkt habe, es bilde ſich ſtets Feuchtigkeit, wenn man Waſſerſtoffgas und atmoſphäriſche Luft in trocknen Gefäßen explodiren laſſe. Dieſen Brief publicirte Prieſtley noch 1781, und ſo wurden Cavendiſh's Verſuche veranlaßt. Prieſtley konnte ſich über die Erſcheinung keine Rechenſchaft geben, und wandte ſich an den berühmten Watt, welcher ihm zu Ende April 1783 antwortete, er glaube, man könne hiernach Waſſer als zuſammengeſetzt aus Sauerſtoff und Phlogiſton anſehen; auch wird hier ſchon darauf Bezug genommen, daß das entſtehende Waſſer ſo viel wiege, als die verſchwundenen Gaſe. Fragt man, was Watt unter Phlogiſton verſtanden haben mag, ſo kann man — gänzlich abgeſehen von der Wichtigkeit, welche dieſer Frage der Gegenſtand verleiht — nur antworten, daß 1783 — zu einer Zeit, wo

Watt.

Digitized by Google

fast alle Phlogistiker, und namentlich die englischen, die Phlogistontheorie als dadurch gerettet betrachteten, daß Kirwan (vergl. Seite 153) die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff dargethan habe — Watt unter Phlogiston höchst wahrscheinlich nur Wasserstoff verstanden hat. Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Watt's Brief wurde 1784 publicirt, früher, als Cavendish's Versuche durch den Druck bekannt wurden, später, als die Lavoisier's. Doch hatte Cavendish viel früher als Watt schon entdeckt, daß Wasserstoff mit gemeiner Luft oder Sauerstoff verbrannt, Wasser giebt. Von jeder Uebereilung fern, publicirte Cavendish erst 1784 seine Versuche, obgleich er sich schon 1781 überzeugt hatte, das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs sei nur Wasser. Als Resultat seiner Versuche hebt er hervor, daß 423 Maaß Wasserstoff fast genau 1000 Maaß atmosphärische Luft, wie er sagt, phlogistisiren, d. h. zur Verbrennung nöthig haben (1000 Maaß atmosphärische Luft enthalten 210 Maaß Sauerstoffgas, welche sich mit 420 Maaß Wasserstoff verbinden; Cavendish's Bestimmung ist also überraschend genau). Er gab weiter an, wenn man Wasserstoff mit Sauerstoff in den richtigen Verhältnissen verbrenne, so verschwinde fast alles Gas, und was übrig bleibe, sei nur Verunreinigungen beizumessen. Er schloß, daß die brennbare Luft entweder dephlogistisirtes Wasser sei, oder daß Wasser aus Sauerstoff mit Phlogiston verbunden bestehe, und daß die brennbare Luft entweder Phlogiston sei, oder Wasser mit Phlogiston verbunden. Cavendish.

Alle Versuche über die Bildung des Wassers auf diesem Wege, sagt Cavendish ausdrücklich, wurden im Sommer 1781 angestellt, und an Priestley mitgetheilt; nur fand er später noch, daß das so gebildete Wasser oft Salpetersäure enthält, und die Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigte ihn dann bis 1783. Außer allem Zweifel scheint es mir sonach, daß Cavendish die wichtigste Entdeckung hinsichtlich der Zusammensetzung des Wassers machte, nämlich die, daß Wasser das alleinige Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist; ein Resultat, welches namentlich die französischen Chemiker vergeblich gesucht hatten.

Inwiefern Cavendish's Entdeckung auf Lavoisier's und seiner Anhänger Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers influirt habe, darüber lauten die Berichte von beiden Seiten sehr verschieden. Lavoisier's erste Abhandlung darüber steht in den Pariser Memoiren für 1781, und enthält den Bericht über Versuche, deren erster am 24. Juni 1783 angestellt wurde. Lavoisier bringt die Anstellung dieses Versuches in Zu- Lavoisier.

Digitized by Google

Entdeckung, daß Waſſer das Product der Verbrennung des Waſſerſtoffs iſt. Lavoiſier.

ſammenhang mit ſeinen früheren, vergeblichen; es habe ihm nöthig geſchienen, dieſe Verſuche genauer und im Großen anzuſtellen, dieſes ſei geſchehen durch ihn und La Place, in Gegenwart von Le Roy, Vandermonde, einiger anderer Akademiker und Blagden. Dieſer Letztere habe berichtet, Cavendiſh habe ſchon in London verſucht, brennbare Luft mit Sauerſtoff in abgeſchloſſenen Räumen zu verbrennen, und eine beträchtliche Menge Waſſer erhalten. Der Verſuch der franzöſiſchen Chemiker gab in der That Waſſer als das Verbrennungsproduct des Waſſerſtoffs, und obgleich ſie die Menge der verbrauchten Luftarten nicht beſtimmten, und mit der Menge des gebildeten Waſſers nicht vergleichen konnten, ſo folgerten ſie doch (was ihnen Blagden auch ſchon als eine Entdeckung Cavendiſh's mitgetheilt hatte), das Gewicht des gebildeten Waſſers ſei dem der verbrauchten Gaſe gleich. Einige Tage nachher, fährt Lavoiſier fort, hätten ſie erfahren, Monge habe ſich mit demſelben Gegenſtand beſchäftigt, und daſſelbe gefunden.

Nach dem Bericht über dieſe Verſuche, welche mit mehreren anderen noch 1783 veröffentlicht wurden, mußte es alſo natürlich ſcheinen, als ob das Experiment von Lavoiſier und La Place in Folge der früheren Verſuche, unabhängig von Cavendiſh's Entdeckung, angeſtellt worden ſei, als ob die Entdeckung ihnen nicht hätte entgehen können, wenn ihnen auch Blagden (der Erzählung nach im Augenblick der Anſtellung des Verſuchs) nichts von Cavendiſh's Unterſuchung mitgetheilt hätte; als ob endlich Monge dieſelbe Entdeckung ganz unabhängig und gleichzeitig mit ihnen gemacht hätte. Und in der That wird Cavendiſh's Entdeckung kaum in anderer Weiſe erwähnt, als der Wahrnehmung Macquer's (vergl. Seite 265), obgleich der Erſtere fand, Waſſer ſei das alleinige Verbrennungsproduct des entzündlichen Gaſes, der Letztere aber ganz beiläufig und ohne eine Folgerung zu ziehen wahrgenommen hatte, daß ſich einmal an einer Taſſe, die über eine Waſſerſtoffflamme gehalten wurde, ein Thau abſetzte.

Wirklich wurde Lavoiſier im erſten Augenblick überall als Entdecker der Bildung und Zuſammenſetzung des Waſſers genannt, und noch in unſerer Zeit hat ſeine Darſtellung dieſes Gegenſtandes Manchen verleitet, ihm dieſes Verdienſt zuzuſchreiben. Prüft man aber unparteiiſch Alles, was in dieſer Sache uns zugekommen iſt, vergleicht man die Angaben, welche widerlegt wurden, mit denen, welchen man nicht widerſprechen konnte, ſo ſtellt ſich Folgendes heraus.

Lavoiſier's und La Place's Verſuch wurde nicht im Zuſam-

Digitized by Google

menhange mit den früheren Untersuchungen des Erstern angestellt, sondern nur in Folge von Blagden's Mittheilung, daß Cavendish die Bildung des Wassers bei einem Proceß entdeckt habe, hinsichtlich dessen Lavoisier wiederholt vergebliche Versuche gemacht hatte, zu ergründen, was sich dabei bilde. Lavoisier hatte nicht im Augenblicke der Versuchsanstellung von Blagden erfahren, Cavendish habe Wasserbildung bemerkt, sondern er wußte vorher, daß sich nach Cavendish bei diesem Versuche nur Wasser bilden soll, und nur auf diese Nachricht hin stellte er das Experiment an. Lavoisier's Versuch war also gänzlich abhängig und hervorgerufen von Cavendish's Entdeckung. — Monge's Versuch aber wurde nicht gleichzeitig mit Lavoisier's und La Place's Versuch, und scheinbar unabhängig von diesem und von Blagden's Mittheilung, gemacht, sondern gleichfalls von der letztern hervorgerufen und erst einige Monate nach dem erstern angestellt.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist. Lavoisier.

So stellt sich die Sache heraus: Cavendish machte die Entdeckung; er stellte ein Factum fest, dessen Statthaben er in dem Ausdrucke des phlogistischen, Lavoisier nachher in dem des antiphlogistischen Systems aussprach; der Letztere trug sodann sehr viel zur Bestätigung des Factums bei. Das Factum ist, daß der Wasserstoff bei dem Verbrennen Wasser, und nur dieses, bildet; nach dem phlogistischen Systeme heißt dieses: wird die Luft durch das Verbrennen des Wasserstoffs phlogistisirt, so entsteht Wasser; nach dem antiphlogistischen: vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht Wasser. Der letztere Ausdruck ist nur eine Uebersetzung der Thatsache in die Sprache der Antiphlogistiker. In der Auffindung der Thatsache aber liegt hier die Entdeckung; die Entdeckung der Natur des Wassers, welche man Cavendish noch bestreitet, gehört ihm ebenso unzweifelhaft zu, als die der Natur der Salpetersäure, welche letztere man ihm allgemein zugesteht, obgleich er auch diese Entdeckung in den Ausdrücken der phlogistischen Theorie mittheilte *).

*) Die Frage, welchen Antheil Watt, Cavendish und Lavoisier an der Entdeckung der Natur des Wassers haben, ist in letzterer Zeit mehrfach untersucht worden. Auf den Grund von Lavoisier's Darstellung der Sache haben ihm Viele das ganze Verdienst zugeschrieben; um Watt's Ruhm zu heben, haben Andere ihn als den Entdecker dieses wichtigen Gegenstandes hingestellt. Daß Cavendish zuerst die Bildung des Wassers richtig erkannte, scheint mir ausgemacht; Lavoisier brauchte diese Entdeckung nicht noch

Digitized by Google

Beſtätigung der Zuſammenſetzung des Waſſers.

Gewiß aber hat Lavoiſier Vieles dazu beigetragen, die Zuſammenſetzung des Waſſers zu beſtätigen, und ſie namentlich auch analytiſch nachzuweiſen. Die Verſuche wurden von ihm und ſeinen Anhängern in größe-

---

einmal zu machen, ſondern nur in ſeine Sprache zu überſetzen. Lavoiſier's Benehmen ſelbſt giebt den Beweis dafür ab; er hätte ein ſolches Benehmen, das Ignoriren des Verdienſtes eines Andern, nicht einzuſchlagen brauchen und nicht eingeſchlagen, käme ihm wirklich ſo viel Verdienſt zu, als er ſich zu vindiciren ſuchte. Es macht wenig Freude, an einem ſo großen Gelehrten ein ſolches Benehmen nachweiſen zu müſſen, aber die Geſchichte hat nicht den Zweck, Lobreden zu halten, und es iſt nicht ihre geringſte und für unſere Zeit nicht ihre unnützeſte Aufgabe, zu zeigen, wie jede Aneignung fremden Verdienſtes ſich doch ſpäter offenbart und für Den, welcher ſeinen Ruhm ſo vergrößern wollte, die entgegengeſetzte Wirkung hervorbringt. — Für die Würdigung des obigen Gegenſtandes iſt in letzterer Zeit ein Actenſtück gar nicht mehr benutzt worden, welches doch von der größten Wichtigkeit iſt, ein Brief von Blagden an Crell, (wahrſcheinlich zu Ende des Jahres 1785 geſchrieben und) 1786 von dieſem in ſeinen Annalen publicirt, alſo lange vor Lavoiſier's Tode. Die Angaben hierin ſind von keinem der Betheiligten widerlegt worden. Ich theile den Brief hier vollſtändig mit. Blagden ſchreibt: »Ich kann allerdings die genaueſte Nachricht wegen des kleinen Streits über den erſten Erfinder der künſtlichen Waſſererzeugung geben, da ich das vorzüglichſte Werkzeug war, durch den die erſte Nachricht der ſchon gemachten Entdeckung an Herrn Lavoiſier kam. Der kurze Verlauf der Geſchichte war folgender. — Im Frühjahr 1783 theilte Herr Cavendiſh mir und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Geſellſchaft, ſeinen genaueſten Freunden, das Reſultat einiger Verſuche mit, mit denen er ſeit geraumer Zeit beſchäftigt geweſen war. Er zeigte uns an, daß er aus ihnen den Schluß ziehen müſſe, dephlogiſtiſirte Luft ſei nichts Anderes, als Waſſer, das ſeines Brennbaren beraubt ſei; und umgekehrt, Waſſer ſei dephlogiſtiſirte Luft, zu der Phlogiſton hinzugekommen wäre. Um dieſelbe Zeit brachte man die Nachricht nach London, daß Herr Watt zu Birmingham durch einige Beobachtungen veranlaßt worden wäre, eine ähnliche Meinung zu faſſen. Bald darauf ging ich nach Paris, und ich gab in Geſellſchaft vom Herrn Lavoiſier, und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Akademie der Wiſſenſchaften, einige Nachricht von dieſen neuen Verſuchen, und den darauf gegründeten Meinungen. Sie erwiderten, daß ſie ſchon etwas von dieſen Verſuchen gehört hätten, und vorzüglich, daß D. Prieſtley ſie wiederholt hätte. Sie zweifelten zwar gar nicht, daß ſolchergeſtalt eine anſehnliche Menge Waſſer möchte erhalten werden können, aber ſie hielten ſich überzeugt, das ſie keineswegs dem Gewichte nahe käme, das die beiden angewandten Luftarten gehabt hätten; deßhalb wäre jenes nicht anzuſehen, als das aus den zwei Luftarten gebildete oder erzeugte Waſſer, ſondern es wäre vorher in den Luftarten enthalten und damit verbunden geweſen, und würde nur während der Verbrennung abgeſetzt. Dieſe Meinung hegte ſowohl Herr Lavoiſier, als die

Digitized by Google

rem Maßstabe angestellt. Ich will hier die Resultate der französischen Chemiker kurz zusammenstellen. In dem von La Place und Lavoisier vorgenommenen Versuche betrug die Menge des erhaltenen Wassers 5 Drach-

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

übrigen Herren, die sich von diesem Gegenstande unterhielten; doch da der Versuch selbst ihnen unter allen Gesichtspunkten sehr merkwürdig schien, so ersuchten sie sämmtlich Herrn Lavoisier, der alle die dazu nöthigen Vorrichtungen schon hatte, ihn sobald als möglich etwas im Großen zu wiederholen. Dies Verlangen erfüllte er den 24. Juni 1783 (wie er im neuesten Bande der Pariser Denkschriften anführt). Nach Herrn Lavoisier's eigener Erzählung seiner Versuche erhellet hinlänglich, daß er damals noch nicht die Meinung gehegt hat, daß das Wasser aus dephlogistisirter und brennbarer Luft bestände: denn er erwartete vielmehr, daß eine Art Säure aus der Verbindung entstehen würde. — Ueberhaupt kann man auch Herrn Lavoisier nicht überführen, irgend etwas der Wahrheit zuwider vorgebracht zu haben; ob er aber nicht einen Theil der Wahrheit verschwiegen habe, das möchte weniger zu leugnen stehen. Denn er sollte eingestanden haben, daß ich ihm einige Tage vorher von Herrn Cavendish's Versuchen Nachricht gegeben hatte: anstatt dessen scheint der Ausdruck: »il nous apprit« die Idee erregen zu sollen, daß ich dies nicht eher, als an dem Tage gethan hätte. Ebenso hat Herr Lavoisier einen sehr wesentlichen Umstand übergangen, daß nämlich der Versuch dem zufolge, was ich erzählt hatte, angestellt sei: er sollte auch öffentlich angezeigt haben, nicht daß Herr Cavendish erhalten hätte »une quantité d'eau très sensible«, sondern daß das Wasser dem Gewichte der beiden Luftarten zusammengenommen gleich sei; ferner hätte er auch hinzufügen sollen, daß ich ihn mit Herrn Cavendish's und Watt's Folgerungen bekannt gemacht hatte, daß nämlich Wasser, und nicht eine Säure, oder irgend ein anderes Wesen, aus der Verbindung des Brennbaren in der entzündlichen Luft mit der dephlogistisirten durch die Verbrennung entstünde. Jene Folgerungen aber bahnten unmittelbar den Weg zu Herrn Lavoisier's gegenwärtiger Theorie, die vollkommen mit der von Herrn Cavendish übereinkommt; nur daß sie Herr Lavoisier seiner alten, das Phlogiston verbannenden, Hypothese anpaßte. Hrn. Monge's Experimente (von welchem Herr Lavoisier spricht, als wenn es ungefähr um dieselbe Zeit gemacht wäre) wurden wirklich nicht eher angestellt, als ziemlich lange, ich glaube wenigstens zwei Monate später, als Herrn Lavoisier's seine, und bloß wurden sie nach den davon erhaltenen Nachrichten angeordnet. Der Verlauf dieser ganzen Geschichte wird Sie gewiß überzeugen, daß Herr Lavoisier (anstatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Versuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzustellen anfingen) bewogen wurde, von Neuem dergleichen Versuche anzustellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir und von unseren englischen Versuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als schon in England ausgemacht und erwiesen, angezeigt war.«

Digitized by Google

Beſtätigung der Zuſammenſetzung des Waſſers

men. Bei Monge's Verſuch wogen die zu verbrennenden Luftarten 3 Unzen, 6 Quentchen, 27 Gran, das gebildete Waſſer 3 Unzen, 2 Quentchen, 45 Gran; nach Abzug des unverbrannt gebliebenen Reſiduums ergab ſich ein Deficit von 1 Quentchen 26 Gran. Bald darauf machten Lavoiſier und Meusnier einen Verſuch, wo 5 Unzen, 4 Quentchen, 49 Gran trocknes Sauerſtoffgas und 5 Quentchen 58 Gran trocknes Waſſerſtoffgas angewandt wurden; übrig blieben nach der Verbrennung 6 Quentchen 24 Gran gemiſchtes Gas, verbrannt alſo waren 5 Unzen, 4 Quentchen und 11 Gran Gas und das erhaltene Waſſer wog 5 Unzen, 4 Quentchen und 41 Gran. — Hierauf ſtellten auch Fortin und Lefèvre einen Verſuch an, mit 254 Quentchen, 10 Gran Sauerſtoff und 66 Quentchen, 4 Gran Waſſerſtoff. Sie erhielten 279 Quentchen, 27 Gran Waſſer, und der unverbrannte gasförmige Rückſtand wog 30 Quentchen, 23 Gran. Endlich ſtellten Fourcroy, Seguin und Vauquelin 1790 einen Verſuch an, wo 25582 Cubikzolle Waſſerſtoff, im Gewicht von 1039,358 Gran, und 12457 Cubikzolle Sauerſtoff, im Gewicht von 6209,869 Gran, verbrannt wurden, alſo im Ganzen 12 Unzen, 4 Quentchen und 49 Gran Gas. Das erhaltene Waſſer betrug 12 Unzen, 4 Quentchen und 45 Gran.

Den analytiſchen Beweis für die Zuſammengeſetztheit des Waſſers führte Lavoiſier gleichfalls noch 1783. Sage hatte ihm eine Wahrnehmung von Haſſenfratz, Stouth und d'Hellancourt, Zöglingen der Ecole des mines, mitgetheilt, daß ſich brennbare Luft entwickle, wenn man glühendes Eiſen in Waſſer unter einer Glocke ablöſche; daraus entſprang Lavoiſier's Verſuch, Waſſerdämpfe über glühendes Eiſen zu leiten, und ſo zu zerlegen.

Ermittlung der quantitativen Zuſammenſetzung des Waſſers.

Die Zuſammenſetzung des Waſſers war weit früher in Bezug auf das Volumverhältniß der Beſtandtheile annähernd richtig erkannt, als in Bezug auf das Gewichtsverhältniß. Die größere Schwierigkeit, das ſpecifiſche Gewicht des reinen Waſſerſtoffs genau zu beſtimmen, war die Urſache davon. Auf Cavendiſh's richtige Beſtimmung, wieviel atmoſphäriſche Luft ein beſtimmtes Volum Waſſerſtoff zum Verbrennen braucht, habe ich ſchon oben (Seite 267) aufmerkſam gemacht. Lavoiſier's erſte Angabe war (1783), das Waſſer ſei dem Volum nach aus 12 Sauerſtoff auf 22,9 (richtig 24) Waſſerſtoff, dem Gewichte nach aus 86,9 Sauerſtoff auf 13,1 Waſſerſtoff (richtig 88,89 auf 11,11) zuſammengeſetzt. Aus ſeinem bald darauf gemeinſchaftlich mit Meusnier angeſtellten Verſuche folgerte er, das Waſſer

Digitized by Google

bestehe aus 85 Gewichtstheilen Sauerstoff auf 15 Gewichtstheile Wasserstoff. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790 das Volumverhältniß der Bestandtheile zu 12457 Sauerstoff auf 25582 (richtig 24914) Wasserstoff. Das Volumverhältniß dieser beiden Bestandtheile des Wassers ermittelten endlich richtig Humboldt und Gay-Lussac 1805. Das Gewichtsverhältniß bestimmte, richtiger als seine Vorgänger, Theodor von Saussure 1807 zu 12,59 Wasserstoff auf 87,41 Sauerstoff; nachher bestimmten es Biot und Arago zu 11,72 auf 88,28, Gay-Lussac zu 13,27 auf 86,73; Berzelius' und Dulong's Versuche (1820) und die neueren Untersuchungen stellten endlich auch dieses Verhältniß fest.

Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers.

Die Zerlegung des Wassers bei der Lösung von Eisen, Zink und ähnlichen Metallen in Schwefel- oder Salzsäure wurde gleich nach der Entdeckung der Zusammensetzung jenes Körpers erkannt. Ich habe oben (Seite 263 f.) angeführt, wie man früher das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas als aus dem Metall herstammend betrachtete; Hales im Gegentheil hob in seinen Vegetable Staticks (1727) die Wahrnehmung hervor, daß bei dem Erhitzen von Säuren, namentlich Salpetersäure und Salzsäure, sich nicht anhaltend Luft zu entwickeln scheint, sondern das Wasser später aus der pneumatischen Geräthschaft in die Retorte, wo die Säure erhitzt wurde, eindringt, und er schloß, daß die Säuren Luft einsaugen, und meinte, diese Luft werde wahrscheinlich bei der Auflösung der Metalle in diesen Säuren wieder frei; er leitete also das sich hier entwickelnde Gas von der Säure ab. — Doch war schon lange bekannt, daß sich Luft bei der Lösung von Eisen in Schwefelsäure hauptsächlich dann entwickelt, wenn man Wasser zusetzt; Basilius Valentinus schreibt schon diesen Zusatz von Wasser ausdrücklich vor, und allen folgenden Chemikern war dieser Umstand gleichfalls bekannt. Sie erklärten ihn in sehr verschiedener Weise. N. Lemery meinte 1700 darüber: Afin que l'ebullition (die Gasentwicklung), les fumées et la dissolution soient plus fortes, il est nécessaire de mêler de l'eau avec l'esprit de vitriol; car si cet esprit étoit pur et qu'il n'eût point été dilayé et étendu par l'eau: ses pointes à la verité s'attacheroient à la limaille de fer, mais elles y seroient serrées et pressées l'une contre l'autre, en sorte qu'elles n'auroient point leur mouvement libre pour agir suffisamment, et il ne se feroit point de fulmination (Entwicklung und Entzündung von Gas). Anders erklärte die Nothwendigkeit eines Zusatzes von Wasser Cavendish (vgl. Theil I. Seite 232). Nach

Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen.

Digitized by Google

Erklärung der Waſſerſtoffentwicklung bei Löſung von Metallen.

der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers war La Place der Erſte, welcher auf den Gedanken kam, das Waſſer möge bei der Wirkung der Säuren auf die Metalle zerlegt werden, wenn ſich brennbare Luft dabei entwickle; dieſe Idee theilte er noch 1783 an Lavoiſier mit, in deſſen Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers (in den Pariſer Memoiren für 1781) ſie veröffentlicht wurde.

Zerlegung des Waſſers durch Elektricität.

Die Zerlegung des Waſſers durch Reibungselektricität entdeckten Deimann und Paets van Troostwyk 1789, die durch galvaniſche Nicholſon und Carlisle 1800.

Erklärung der Waſſerbildung bei der Verbrennung von Weingeiſt u. a.

Mit der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers hatte man nun auch ein Reagens auf den Waſſerſtoffgehalt der Körper gewonnen; Lavoiſier zeigte ſogleich 1783, im Weingeiſte müſſe Waſſerſtoff ſein, denn bei dem Verbrennen bilde er Waſſer, was nicht Abgeſchiedenes ſein könne, da man mehr Waſſer erhalte, als der angewandte Weingeiſt gewogen habe. — Dieſe Waſſerbildung bei der Verbrennung organiſcher Subſtanzen war ſchon viel früher bemerkt worden, aber unerklärt geblieben. C. J. Geoffroy hatte die Waſſerbildung aus verbrennendem Weingeiſte 1718 beſchrieben; aber viel genauer ging Boerhave 1732 auf die Unterſuchung dieſer Erſcheinung ein. Er verbrannte Weingeiſt, welcher durch langſame Deſtillation über Potaſche rectificirt worden war, unter einem großen gläſernen Helm, und erhielt viel Waſſer. An haec aqua in alcohole prius haeserit, nulla, nisi hac, arte separabilis? fragte er nun; an vis ignis comburens alcohol in aquam puram vera commutatione converterit? an aër inter ardendum hanc aquam suppeditaverit? alia dein exempla docebunt a prudentibus instituenda. Boerhave blieb bei der Thatſache ſtehen, und drückte dieſe zuletzt in einer Art aus, welche Aufmerkſamkeit verdient, da ſie von derjenigen nicht viel verſchieden iſt, in welcher ſpäter die erſte Entdeckung der Bildung des Waſſers angegeben wurde; unter pabulum ignis verſtand Boerhave ungefähr, was Stahl und ſeine Anhänger Phlogiſton nannten (vgl. Seite 117), und über das Factum der Waſſerbildung äußerte er ſich: Pabulum ignis, igne consumtum, aquam relinquit.

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

Alle dieſe Anwendungen der Erkenntniß, daß das Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff beſtehe, ja dieſe Anſicht über die Zuſammenſetzung des Waſſers ſelbſt, wurden keineswegs ſogleich allgemein anerkannt, ſondern ſie

Digitized by Google

erfuhren heftigen Widerſpruch von 1784 an bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts. Mit der Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers wurde das letzte Hinderniß hinweggeräumt, an welches die antiphlogiſtiſche Theorie bisher noch angeſtoßen war (vgl. Seite 154 dieſes Theils); die Anhänger des ältern Syſtems aber ſuchten dieſes Hinderniß gegen die neue Lehre ſo lange als möglich in Kraft zu halten, und ſie beſtritten hartnäckig, daß das Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt ſei. Die Verſuche, welche dieſe Wahrheit anzeigten, wurden in der vielfältigſten Weiſe gedeutet; jeder Nebenumſtand, jede ſecundäre Erſcheinung wurde beachtet, um die Schlußfolgerung, welche für die Antiphlogiſtiker ſo günſtig war, wankend zu machen. Am einfachſten war es, die Richtigkeit der Thatſachen, aus welchen dieſe Schlußfolgerung hervorging, geradezu zu leugnen; ſo z. B. behaupteten zwei Florentiner Aerzte, Giorgi und Cioni 1785, bei der Einwirkung von Waſſerdampf auf glühendes Eiſen entſtehe gar kein brennbares Gas, ſondern eine Luft, welche aus gemeiner und dephlogiſtiſirter (Sauerſtoff) beſtehe, was Klaproth 1786 widerlegte. — Einen größern momentanen Erfolg hatten die Verſuche, jene Thatſachen theilweiſe zuzugeſtehen, ſie nach phlogiſtiſchen Grundſätzen zu erklären, und der entgegengeſetzten Erklärungsweiſe Einwürfe zu machen. Die hauptſächlichſten Anſichten dieſer Art, welche die Phlogiſtiker gegen die Lehre von der Zuſammenſetzung des Waſſers geltend zu machen ſuchten, beſtanden in der Ausflucht, es werde bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs kein Waſſer erzeugt, ſondern nur das in den Gaſen enthaltene, an ſich elementare, Waſſer abgeſchieden, und in der Behauptung, es bilde ſich bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs überhaupt etwas Anderes als Waſſer, es bilde ſich dabei Kohlenſäure oder Salpeterſäure.

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers und Widerlegung derſelben.

Daß das bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs zum Vorſchein kommende Waſſer nicht gebildet, ſondern nur abgeſchieden, kein Product, ſondern ein Educt ſei, behauptete namentlich Scheele 1785. Er meinte, das Sauerſtoffgas beſtehe aus Waſſer, wenig Phlogiſton und einer gewiſſen ſaliniſchen Materie, und das erſtere ſei wohl dem Gewichte nach der bei weitem vorherrſchende Beſtandtheil; das Waſſerſtoffgas aber enthalte nur Wärme und Phlogiſton, denn Waſſer könne es, nach ſeinem geringen ſpecifiſchen Gewichte zu urtheilen, nicht wohl enthalten. Bei der Verbrennung beider Gasarten ſetze ſich das Waſſer aus dem Sauerſtoffgas ab, während alle ſonſt vorhandenen Beſtandtheile ſich zu Licht und Wärme vereinigen.

Digitized by Google

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

In ähnlicher Weiſe, die Uebereinſtimmung zwiſchen dem Gewichte der verbrannten Gasarten und dem gebildeten Waſſer gleich wenig berückſichtigend, äußerten ſich Prieſtley und mehrere Andere, und Erſterer namentlich behauptete noch 1800 in ſeiner Schrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, das Waſſer ſcheide ſich bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs nur aus dieſem und dem Sauerſtoff aus, es ſei dieſen Gaſen nicht bloß beigemiſcht, ſondern ein wahrer Beſtandtheil derſelben; Waſſer ſcheine ihm bei der Bildung aller Arten von Gas, und namentlich des Waſſerſtoffs, als ihr nothwendigſter Beſtandtheil in ſie überzugehen, und ſein Gewicht mache wahrſcheinlich Alles aus, was ſich an den Gaſen durch Gewicht beſtimmen laſſe.

Was die Uebereinſtimmung zwiſchen den Gewichtsverhältniſſen angeht, ſo äußerte ſich Prieſtley, er habe nie ſo viel Waſſer dem Gewichte nach erhalten können, als die angewandten Mengen von Waſſerſtoff und Sauerſtoff betragen hätten. Ganz im Sinne der phlogiſtiſchen Theorie meinte er aber auch, es komme bei ſolchen Unterſuchungen überhaupt gar nicht ſowohl auf die Gewichtsverhältniſſe, als auf die Qualität der ſich bildenden Stoffe an. Wäre die Zuſammenſetzung des Waſſers ſo, wie man es behaupte, ſo müſſe ſich bei der Zerlegung des Waſſers ſtets Sauerſtoff und Waſſerſtoff bilden, bei der Verbindung dieſer beiden Gasarten aber nur Waſſer. Beides aber finde nicht Statt. Man könne aus Waſſer z. B. entzündliche Luft ohne Sauerſtoffgas erhalten, wenn man Waſſerdämpfe ſehr langſam über glühende Kohlen ſtreichen laſſe; es bilde ſich hierbei keine fixe Luft, alſo nichts, in was man nach der neuen Theorie Sauerſtoff annehmen könne, ſondern nur entzündliches Gas (Prieſtley hielt hier das ſich entwickelnde Kohlenoxydgas für Waſſerſtoff). — Bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs erhalte man immer, als das eigentliche Product der Verbrennung, Salpeterſäure.

Daß dieſes Product etwas Anderes als Waſſer ſei, hatten die Phlogiſtiker ſchon ſeit 1784 behauptet. Kirwan ſuchte in dieſem Jahre gegen Cavendiſh zu erweiſen, Kohlenſäure bilde ſich bei jeder Verbrennung, alſo auch bei der des Waſſerſtoffs. Dieſe Meinung lag nahe, da Kirwan den Waſſerſtoff als Phlogiſton betrachtete, und da zugleich von Stahl's Zeiten her angenommen war, die Kohlen, welche doch bei der Verbrennung Kohlenſäure bilden, ſeien überreich an Phlogiſton. Zwiſchen Cavendiſh und Kirwan wurden in den Philosophical Transactions für 1784 mehrere Streitſchriften über dieſen Gegenſtand gewechſelt, ohne daß jedoch der

Digitized by Google

Letztere ſeine Anſicht aufgab. Noch in ſeinem Essay on Phlogiston (1787) behauptete er, daraus, daß ſich aus brennbarer Luft und Sauerſtoffgas bei der Glühhitze Waſſer abſetze, müſſe man nicht ſchließen, daß ſich aus dieſen beiden Gasarten ſtets nur Waſſer bilde; bei einem geringern Grade der Hitze bilde ſich im Gegentheile Kohlenſäure. Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

Weit mehr Anhänger hatte die Anſicht, das eigentliche Reſultat bei der Verbrennung von Waſſerſtoff ſei Salpeterſäure. Prieſtley fand 1781, als er Knallgas in kupfernen Gefäßen detoniren ließ, in den Gefäßen eine blaue Flüſſigkeit, deren chemiſche Natur er aber nicht beſtimmen konnte; er wandte ſich deßhalb an Keir, welcher darin Salpeterſäure und Kupfer erkannte. Von dem Vorurtheile, welches dieſes Reſultat in ihm erzeugte, konnte ſich Prieſtley nachher nie mehr losſagen. Auch Cavendiſh erhielt bei ſeinen Verſuchen neben Waſſer ſtets Salpeterſäure, ſo viel, daß in einem Verſuche dreißig Gran des ſauren Waſſers mit Kali neutraliſirt zwei Gran Salpeter gaben; aber er wies nach, daß die Salpeterſäure von der Verbindung des Stickſtoffs, womit die Knallluft ſtets verunreinigt war, mit dem Sauerſtoff herrührte. Er zeigte, daß wenn man möglichſt reines Sauerſtoffgas mit Waſſerſtoff detoniren läßt, ſich nur wenig Säure bildet, deren Menge aber größer wird, wenn man dem Gasgemiſche vor der Detonation etwas Stickſtoff zuſetzt. Auch die franzöſiſchen Chemiker erhielten bei ihren Verſuchen meiſt Salpeterſäure, erklärten ſie aber ganz mit Cavendiſh's Anſicht übereinſtimmend. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790, daß, wenn man die Verbrennung des Waſſerſtoffs ſehr langſam vor ſich gehen läßt, keine Salpeterſäure gebildet wird. Prieſtley behauptete indeß fortwährend, daß die Säurebildung ein weſentlicher Erfolg der Verbrennung des Waſſerſtoffs ſei, und mehrere Chemiker traten ſeiner Meinung bei, ſo z. B. Weſtrumb und Keir 1789; Berthollet ſetzte deßhalb zu jener Zeit die Gründe auseinander, weßhalb eine ſolche Anſicht nicht zuläſſig iſt. Die meiſten Chemiker erkannten auch nachher an, daß ſich bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs zunächſt nur Waſſer bilde; nur Prieſtley blieb mit Hartnäckigkeit noch 1800 dabei, Salpeterſäure ſei das weſentliche Erzeugniß, ohne indeß jetzt noch Anhänger zu finden.

So erſchienen die hauptſächlichſten Hinderniſſe hinweggeräumt, welche der Anerkennung, das Waſſer ſei aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, bisher in den Weg geſtellt wurden. Allein die Anſicht, das Waſſer ſei ein elementarer Stoff, hatte zu lange geherrſcht, als daß nicht alle

Digitized by Google

Widerſprüche gegen die Zuſammenſetzung des Waſſers, und Widerlegung derſelben.

irgend erdenkbaren Ideen aufgeſtellt worden wären, wie man dieſen Satz noch länger vertheidigen könne. Es war um 1800 nicht mehr wohl möglich, mit Rückſicht auf die Gewichtsverhältniſſe zu zweifeln, daß ſich Waſſer aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff bildet, ohne in dieſen Gaſen als Beſtandtheil mit anderen wägbaren Subſtanzen verbunden enthalten zu ſein; man verſuchte jetzt, die Einfachheit des Waſſers dadurch zu retten, daß man annahm, es ſei in jenen Gaſen mit unwägbaren und ſich entgegengeſetzten Principien verbunden enthalten. Ritter verſuchte dies 1801; er goß in eine zweiſchenkliche Röhre concentrirte Schwefelſäure und dann in jeden Schenkel vorſichtig, um Vermiſchung zu verhüten, Waſſer. Dieſe beiden Quantitäten Waſſer betrachtete er als jetzt ganz getrennt; in die eine ließ er das poſitive, in die andere das negative Polende einer galvaniſchen Säule tauchen, und jenes Waſſer verwandelte ſich in Sauerſtoffgas, dieſes in Waſſerſtoffgas. Ritter ſchloß hieraus, Sauerſtoffgas ſei Waſſer mit negativer, Waſſerſtoffgas ſei Waſſer mit poſitiver Elektricität verbunden; eine Anſicht, welche bei der raſch voranſchreitenden Erkenntniß des Galvanismus ſich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufſtellung ſehen wir den letzten Verſuch, die Zuſammenſetzung des Waſſers zu leugnen.

Waſſerſtoffſuperoxyd.

Die Geſchichte des Waſſerſtoffs und ſeiner wichtigſten Verbindung, des Waſſers, wäre hiermit für unſern Zweck hinlänglich vollſtändig gegeben. Eine kurze Angabe nur über die Entdeckung des Waſſerſtoffſuperoxyds möge noch folgen. Thénard entdeckte dieſen Körper 1818. Bei der Unterſuchung, wie Säuren auf Baryumſuperoxyd einwirken, glaubte er zuerſt, es bilden ſich überoxydirte Säuren; bald jedoch erkannte er die Bildung einer neuen Verbindung aus Waſſerſtoff und Sauerſtoff, deren chemiſches Verhalten er vollſtändig erforſchte.

Digitized by Google

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung.

Die verschiedenen Arten, in welchen der Kohlenstoff vorkommt, wurden als zusammengehörig erkannt, der Kohlenstoff selbst als Bestandtheil vieler Verbindungen nachgewiesen, nachdem man die Zusammensetzung einer seiner Verbindungen, der Kohlensäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieser Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenstoff überhaupt schließen lernte, so müssen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten.

Kohlensäure. Erkenntniß derselben.

Genauere Angaben über die Kohlensäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet Plinius unter die spiritus letales auch die gasförmigen Ausflüsse an solchen Orten, wo sich aus der Erde Kohlensäure entwickelt, ohne indeß an die Existenz einer besondern Luftart zu denken. Die Effervescenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entstehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenso wenig wurde der Erzeugung einer besondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geschenkt. Bei den arabischen Chemikern und bei den ersten Alchemisten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wissens Nichts vor, was für die specielle Geschichte der Kohlensäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus später viel für die Untersuchung dieses Körpers gethan wurde, finden wir zuerst bei Libavius angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Substanz in den säuerlichen Mineralwassern. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) als die Ursache des sauren Geschmacks der Säuerlinge bald die Bildung einer solchen Säure, welche durch Fäulniß entstehe, bald den Gehalt an mineralischen Säuren;

Libavius.

Digitized by Google

Erkenntniß der Kohlensäure.

die Säure der erstern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieses Spiritus aufmerksam, und scheint zu glauben, daß er als begeistendes Princip in dem Wasser enthalten sei, und nicht als ein ponderabler Bestandtheil. — So dürftig ist die Kenntniß der Kohlensäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Van Helmont.

Viel bestimmtere Erfahrungen über diesen Gegenstand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verschiedenen Luftarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), ist es namentlich das kohlensaure Gas, welches er häufig so nannte und worüber er die meisten Beobachtungen anstellte. Dieses Gas entwickelt sich nach ihm aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt sich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt sich bei der Gährung und findet sich deßhalb in Kellern; es ist die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten sich als erstickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieser Luftart, daß sie auf Thiere erstickend und auf die Flamme verlöschend wirkt.

Die chemische Kenntniß der Kohlensäure wurde in der nächsten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Versuche, deren ich schon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß sich aus gährenden Flüssigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemischen Eigenschaften desselben näher zu bestimmen. Genauere Angaben machte Fr.

Fr. Hoffmann.

Hoffmann über die Eigenschaften der in Mineralwassern vorkommenden Kohlensäure, in mehreren seiner kleinen Abhandlungen über einzelne Gesundbrunnen; diese Luftart heißt bei ihm (vgl. unten die verschiedenen Benennungen) am häufigsten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt sich aus dem Mineralwasser in Blasen, und zwar manchmal so heftig, daß sie die Gefäße, worin jenes eingeschlossen ist, zersprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

Digitized by Google

stantia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus aether in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis penitus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoffmann hält diese Luftart für eine schwache Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec suggerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae), und weiß, daß sie das Eisen in den Stahlwassern aufgelöst enthält, welches Metall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante spirituoso elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus pulvis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martialem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, ut aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren seiner Versuche Kohlensäure, ohne diese jedoch von der gemeinen Luft zu unterscheiden. Er bemerkte, daß das Wasser der Sauerbrunnen viel mehr Luft in sich enthalte, als gewöhnliches Wasser, und glaubte, jene verdanken diesem größern Gehalt an Luft ihren eigenthümlichen Geschmack. Auch Boerhave unterschied 1732 das Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erstickenden Wirkung des erstern. Ebenso verwechselte beide der Franzose Venel (später Professor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerlinge vor der Pariser Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in den Sauerbrunnen sei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre ausgezeichneten Eigenschaften erhalten sie nach ihm nur durch ihren großen Gehalt an Luft, und diese hielt Venel für identisch mit der atmosphärischen. Nicht in der Absicht, eine besondere Art von Luft mit Wasser zu verbinden, sondern nur der bequemern Operation wegen, schlug Venel vor, Wasser in der Art mit Luft zu sättigen und künstliche Säuerlinge zu bereiten, daß man gleiche Theile Soda und Salzsäure in einem sogleich zu verschließenden Gefäße mit Wasser zusammenbringe.

Die Ansichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verschiedener Art Widerspruch; Einige behaupteten, der Geschmack der Säuerlinge komme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies sei zwar der Fall, aber diese Luft sei von der gemeinen Luft verschieden. Zu den Ersteren gehörte Demachy, welcher in seinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es sei eine falsche Hypothese, als Ursache eines Geschmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geschmack-

Digitized by Google

Erkenntniß der Kohlenſäure.

los ſei; niemals könne die alleinige Beimiſchung von Luft einen Körper ſauerſchmeckend machen. Gründlichere Kenntniſſe über den eigentlichen Beſtandtheil der Sauerbrunnen, obgleich ſie nicht urſprünglich in dieſer Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlenſäure (1757). Wie er dieſes Gas als einen Beſtandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir ſchon in der Geſchichte der Anſichten über die Kauſticität (Seite 32 ff. dieſ. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß dieſe Luftart von der gemeinen Luft, was chemiſche Eigenſchaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verſchieden iſt; daß dieſelbe Luftart, welche er aus kohlenſauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, ſich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptſächlichſte Kennzeichen dieſer Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwaſſer niederzuſchlagen (die Bildung von Kohlenſäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwaſſer tauchte, wo ein Niederſchlag entſtand); von dieſem Vermögen, an Alkalien ſich binden zu laſſen, nannte Black dieſe Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er ſprach überdieß noch aus, daß ſie die Alkalien bis zu einem gewiſſen Grade neutraliſirt, alſo in einiger Hinſicht die Eigenſchaften einer Säure hat.

Black.

Dieſe Unterſuchung Black's, der Grundſtein unſerer Kenntniſſe über die Kohlenſäure, wurde nun raſch vervollſtändigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Anſichten über die Kauſticität theilten, doch die fixe Luft für nicht weſentlich von der atmoſphäriſchen verſchieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächſt zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, iſt Macbride *) hervorzuheben, deſſen Experimental Essays über dieſen Gegenſtand 1764 erſchienen. Er unterſuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabiliſcher und thieriſcher Subſtanzen; er wies nach,

*) David Macbride, geboren 1726, ſtarb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Franzöſiſche und 1770 in das Deutſche überſetzt.

Digitized by Google

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäulniß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er die zerstörende Wirkung des Aetzkalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ätzenden Alkalien gestützt. Erkenntniß der Kohlensäure.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in großerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weßhalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst. Cavendish.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Bergman. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kieselerde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmälig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch Bergman.

Digitized by Google

Erkenntniß der Kohlensäure.

Zuleiten von vielem kohlensauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestley beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

Benennungen.

Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre heißt das kohlensaure Gas bei van Helmont manchmal auch Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es Principium spirituosum und Spiritus mineralis, seltener Spiritus sulphureus, aethereus oder elasticus. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wurden, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem Treatise on the various Kinds of Gases (1777) Calcareous Gas, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) acide crayeux, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

Digitized by Google

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitiſche Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlenſäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als acide mephitique benannte. Morveau ſchlug vor, alle kohlenſaure Salze gemeinſam Mephites zu nennnen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterſcheiden. Bei anderen Schriftſtellern, namentlich mehreren Deutſchen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlenſaure Gas als Mephitis vinosa von dem Waſſerſtoffgas als Mephitis inflammabilis unterſchieden. Der vielfachen Verwechſelungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlenſäure, hervorgingen, habe ich ſchon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über die Entſtehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreideſäure benannt habe (in den Pariſer Memoiren für 1781 publicirt, aber erſt nach der Entdeckung der Beſtandtheile des Waſſers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen acide carbonique oder Kohlenſäure vorſchlug, welcher ſpäter in die antiphlogiſtiſche Nomenclatur aufgenommen wurde.

Benennungen der Kohlenſäure.

Die Kohlenſäure ſcheint man zuerſt für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelſäure zu beziehen ſuchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausſpruch, daß das Gas der Mineralwaſſer dem Schwefel ſeinen Urſprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlenſäure als Spiritus sulphureus. Stahl meinte, der eigenthümliche Beſtandtheil der Säuerlinge ſei keine Schwefelſäure, ließ aber die Natur deſſelben unbeſtimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralſalzen zu; in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſagt er: Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis. Oben ſchon ſahen wir (Seite 281), wie ſpäter dieſes Gas als von der gemeinen Luft nicht weſentlich verſchieden betrachtet wurde. Anſichten über ſeine Conſtitution wurden erſt wieder ſeit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendiſh hatten ſich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgeſprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen ſuchte, daß die Kohlenſäure Salzſäure ſei, die durch Phlogiſtiſirung Luftgeſtalt erhalten habe, und daß hierauf die ſauren Eigenſchaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte

Anſichten über ihre Conſtitution.

Digitized by Google

Constitution der Kohlensäure.

man Salzsäure in Kohlensäure umändern, wenn man die erstere durch Destillation über Sand, der mit Oel getränkt sei, phlogistisirte.

Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs sprach Lavoisier die Ansicht über die Natur der Kohlensäure aus, welche noch als richtig anerkannt ist. In seinem (um Ostern 1775 der Akademie vorgelesenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beschreibt er, wie Queckſilberoxyd für sich erhitzt Sauerstoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlensäuregas. Er bemerkt am Ende seiner Abhandlung, aus diesem Versuche gehe hervor, daß das kohlensaure Gas das Resultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmosphäre sei. Diese Behauptung wiederholte er in seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoisier und La Place gemeinschaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (sie steht in den Memoiren derselben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Bestandtheile der Kohlensäure zuerst angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle soll 3,3167 Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlensäure bilden (es ist nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenstoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten 9 Theile Sauerstoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch sei dieses nur eine ungefähre Bestimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (im Herbste 1783 der Akademie vorgelesen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beschreibt Lavoisier einen Versuch, wo er eine bestimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zusammensetzung der Kohlensäure sei 72,1 Sauerstoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer spätern Abhandlung über die Kohlensäure, welche in demselben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Versuche für das Verhältniß ihrer Bestandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenstoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerstoff; Lavoisier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigste. Dieses letztere Verhältniß legte auch Lavoisier seinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organischer Substanzen aus der gebildeten Menge Kohlensäure auf den Kohlenstoffgehalt zu schließen (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1784). Dasselbe Verhältniß wird in den ersten Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie angegeben; das Atomgewicht der Kohle = 5 gesetzt, würde das des Sauerstoffs hiernach = 6,5 sein, und dieses Verhältniß der Atomgewichte beider Substanzen

Digitized by Google

ſtellte Dalton in ſeiner erſten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 371) auf. Conſtitution der Kohlenſäure.

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert wurde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomgewichtstabellen hervor. So intereſſant dieſe Beſtimmung in der letztern Zeit geworden iſt, ſo iſt doch hier nicht auf eine Herzählung aller einzelnen Verſuche, dieſes Atomgewicht feſtzuſetzen, einzugehen. Lavoiſier's Beſtimmung der quantitativen Zuſammenſetzung der Kohlenſäure kam überdies der jetzt als richtig erkannten bereits ſehr nahe.

Was die Volumverhältniſſe bei der Bildung der Kohlenſäure betrifft, ſo war Lavoiſier's Beſtimmung weniger genau. Schon bei ſeinen Verſuchen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft verliere an Umfang, wenn ſie durch Entzündung des Diamants in ihr in Kohlenſäure umgeändert werde; in ſeiner ſpätern Abhandlung über die Kohlenſäure beſtimmte er dieſe Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Volumtheilen Sauerſtoffgas 109 Volumtheile Kohlenſäure werden.

Die Anſichten der Phlogiſtiker über die Zuſammenſetzung der Kohlenſäure waren denen Lavoiſier's nicht ganz ſo entgegengeſetzt, als es ſonſt der Fall zu ſein pflegte; doch weichen auch hier ihre Anſichten unter ſich bedeutend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlenſäure eigentlich nur eine abgeänderte andere, ſchon länger bekannte, Säure ſei. Sage hatte 1773 gemeint (Seite 285), ſie ſei phlogiſtiſirte Salzſäure; Prieſtley ſtellte 1774 die Anſicht auf, ſie ſei eine Modification der Schwefel- oder Salpeterſäure, je nachdem man die eine oder die andere Säure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten Deimann und Paets van Trooſtwyk, die Kohlenſäure beſtehe immer aus der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiſton; in der aus Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten ſie Salpeterſäure nachgewieſen haben. — Viel verbreiteter war die Anſicht, die Kohlenſäure beſtehe aus Sauerſtoff und Phlogiſton; nur weigerte man ſich, unter dieſem Phlogiſton ſpeciell den gewöhnlichen Kohlenſtoff zu verſtehen. Dieſe Anſicht gründete ſich darauf, daß bei der Phlogiſtiſirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenſtoffhaltiger Subſtanzen in ihr) der Sauerſtoff verſchwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, ſpäter auch Prieſtley und viele Andere waren der Meinung, Kohlenſäure und Stickſtoff ſeien Verbindungen von Phlogiſton mit Sauerſtoff in verſchiedenen Verhältniſſen. Prieſtley meinte Anſichten der letzten Phlogiſtiker.

Digitized by Google

Ansichten der letzten Phlogistiker über die Constitution der Kohlensäure.

nun, die Kohlensäure sei ein Mittelding zwischen Sauerstoff und Stickstoff; Macquer hingegen hielt den Stickstoff für das Mittelding zwischen Kohlensäure und Sauerstoff. Scheele stimmte hiermit insoweit überein, als der Stickstoff mit der Kohlensäure die Eigenschaft theile, ein Licht auszulöschen, und mit Sauerstoff die, Kalkwasser nicht zu trüben; aber während Macquer annahm, Sauerstoff enthalte kein Phlogiston, Stickstoff mehr, und Kohlensäure am meisten, glaubte Scheele, in der Kohlensäure sei kein Phlogiston, aber wohl in dem Sauerstoff. — Hauptsächlich wurde die Ansicht, Kohlensäure sei phlogistisirter Sauerstoff, durch Kirwan seit 1780 geltend gemacht: Kohlensäure bilde sich, wenn man ein Metall verkalke, d. h. seines Phlogistons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke vereinigt; ebenso sei Kohlensäure in allen Säuren enthalten; sie sei zusammengesetzt aus 14,7 Phlogiston auf 85,3 Sauerstoff. Kirwan's Ansichten, deren ausführliche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von Priestley in einigen seiner späteren Schriften, von Fontana, Volta, Watt, Westrumb und vielen Anderen; bestritten von Scheele, Cavendish, Gren und Mehreren. Alle diese widersprechenden Meinungen, deren Zahl sich leicht durch Berücksichtigung weniger ausgezeichneter Chemiker der damaligen Zeit vermehren ließe, verschwanden endlich vor der Anerkennung der wahren Zusammensetzung der Kohlensäure, wie diese schon Lavoisier angegeben hatte, und diese Anerkennung erfolgte hauptsächlich, nachdem man die Kohlensäure zerlegen, den Kohlenstoff aus ihr isolirt darstellen konnte. Dies wurde zuerst durch Smithson Tennant bewirkt, welcher 1791 die Analyse ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden kohlensauren Kalk leitete.

Kohlenstoff.

Aus der Bildung von Kohlensäure wurde nun erkannt, welche Substanzen Kohlenstoff enthalten, und was als reiner Kohlenstoff zu betrachten sei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der organischen Kohle, des Graphits und des Diamants zusammenstellen.

Organische Kohle. Zusammensetzung.

Die organische Kohle zog früher die Aufmerksamkeit der Chemiker hauptsächlich dadurch auf sich, daß sie sich für sie als ein vollkommen unauflöslicher Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenschaften des allgemeinen Auflösungsmittels, des Alkahests, wurde daher auch gerechnet, daß es selbst Kohlen auflösen solle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogistischen Theorie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man sie als den an Phlogiston

Digitized by Google

reichſten Körper betrachtete. — Bei ſeinen Verſuchen über die Bildung der Kohlenſäure (1784) bemerkte Lavoiſier, daß gewöhnliche Kohle bei dem Verbrennen außer dieſer Säure auch Waſſer giebt; er ſchloß hieraus auf den Waſſerſtoffgehalt der organiſchen Kohle, welcher ſich manchmal bis auf 1/8 ihres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den Waſſerſtoff durch ſtarkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte hingegen 1785, daß ſelbſt Kohle, welche ſehr lange bei Rothglühhitze calcinirt worden ſei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwaſſerſtoff ausgebe, was Berthollet 1802 beſtätigte; auch Cruikſhank fand 1801, daß noch ſo ſtark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas Waſſer erzeugte. So wurde der Waſſerſtoffgehalt der organiſchen Kohle erwieſen und ſpäter noch mehrfach beſtätigt. — Daß die thieriſche Kohle gewöhnlich Stickſtoff enthält, ihn aber bei ſtarkem Glühen vollſtändig verliert, zeigte Buſſy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die organiſche Kohle und den Graphit als Kohlenſtoffoxyde betrachtet, und nur den Diamant als reinen Kohlenſtoff. Zuſammenſetzung der Kohle.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn ſie friſchgeglüht unter Queckſilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu abſorbiren. Gleichzeitig bemerkte Scheele dieſe Wirkung der friſchgeglühten Kohle auf atmoſphäriſche Luft. Fontana's Verſuche wurden durch Prieſtley und Andere beſtätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Abſorption verſchieden groß ſei, je nach der verſchiedenen Natur der Gasarten und der angewandten Kohle ſelbſt. Genauere Verſuche darüber machte Th. v. Sauſſure 1812 bekannt. Abſorptionsvermögen.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf ſchmutzige Flüſſigkeiten ausübt, entdeckte Lowitz in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung der thieriſchen Kohle machte Figuier 1810 aufmerkſam.

Daß der Graphit im Weſentlichen Kohlenſtoff iſt, wurde 1779 erkannt. — Unmöglich iſt es, zu entſcheiden, ob die Alten mit einer der Benennungen, welche bei ihnen für metalliſch ausſehende abfärbende Subſtanzen gebraucht ſind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das Reißblei oder den Graphit beſonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur bekannt war (auf dieſe Namen werde ich bei der Geſchichte des Molybdäns zurückkommen). Die erſten zuverläſſigen Angaben über die Bekanntſchaft mit dieſem Mineral leiten ſich aus den Schriftſtellern ab, welche unzweideutig der Bleiſtifte erwähnen. Zuerſt thut dieſes Conrad Geßner, wel- Graphit.

Digitized by Google

Graphit. cher in seinem Buche de rerum fossilium figuris (1565) einen solchen Bleistift abbilden ließ, und dazu bemerkt: Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti. Ausführlicher beschreibt das Reißblei Cäsalpinus in seiner Schrift de metallicis (1596): Puto molybdoidem esse lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, tactu adeo lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium inficit, colore cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.

Seit jener Zeit ist das Reißblei bekannt, allein seine chemische Natur wurde erst viel später entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk verwandte Substanz, wegen der Aehnlichkeit, die es mit diesem in der Weichheit und bei dem Anfühlen, auch hinsichtlich der Feuerbeständigkeit, hat; es verglich es damit schon der Italiener Imperato 1599, und noch Wallerius ordnete das Reißblei um 1760 dem Talke zu. Allgemein war aber auch die Ansicht verbreitet, der erstere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen Plumbago und Reißblei, welcher letztere aus der italienischen Bezeichnung grafio piombino entstanden zu sein scheint, die schon im 16. Jahrhundert, in Imperato's Historia naturale (1599), vorkommt; ebenso wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des Minerals hindeuten, thut dies auch das Wort Graphit (γράφω, ich schreibe).

Pott suchte 1740 zu zeigen, daß das Wasserblei oder Plumbago kein Blei enthalte; aber seine Untersuchung ist der Art, daß sich kaum mit Sicherheit angeben läßt, ob er Graphit oder Schwefelmolybdän (welche beiden Substanzen damals stets noch verwechselt wurden) vor sich gehabt hat. Die Confusion in dieser Beziehung dauerte fort, bis Scheele die wahre Constitution des Schwefelmolybdäns und des Graphits kennen lehrte. Von dem letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit Salpeter sich fast ganz in Kohlensäure verwandle, und daß er, mit Arsenikſäure erhitzt, diese unter Entwicklung von Kohlensäure zu arseniger Säure mache; er schloß, der Graphit sei eine Art mineralischer Kohle, welche viele fixe Luft (Kohlensäure) und Phlogiston enthalte. Das Eisen, welches er gleichfalls in dem Graphit wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unwesentlichen Bestandtheil desselben; endlich schloß er noch, auch in dem Gußeisen sei Graphit enthalten.

Diamant. Um diese Zeit war auch schon der Diamant als reiner Kohlenstoff erkannt. — Seit den ältesten Zeiten als Kostbarkeit geschätzt, war der Dia-

Digitized by Google

mant zugleich auch als eins der unvergänglichsten Dinge betrachtet worden, zu welcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber seine chemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen; bis zu 1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als eine reinere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Bergman bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der Diamant vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder Edelerde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzeitig die Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ordnete ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdharzen zu. Diamant.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden, ohne daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunkel zwar sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich, wie er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein veranlaßt worden seien, wo Kunkel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen in seinem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem großen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und die Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von Toscana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695 angestellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brennglases völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nachherige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wiederholen, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine während 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten verschwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese letzteren Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Diamanten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu beschäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action d'un feu égal, violent — — sur un grand nombre de terres, de pierres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines Porzellanofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der Diamant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellantiegeln erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Digitized by Google

Diamant. vorlegte, verlangte eine Wiederholung derselben, und d'Arcet fand jetzt, daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht schließenden Hülle von Porzellanmasse sich nicht verflüchtigte. Jetzt beschäftigten sich viele Chemiker mit der Untersuchung dieser Verflüchtigung. Macquer beobachtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angestellten Experimente zuerst (1771), daß der Diamant bei seiner Verflüchtigung mit einer Flamme umgeben ist; es war dies die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt. Sie wurde bald bestätigt durch Macquer selbst, in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, durch d'Arcet und Rouelle und Andere. Es zeigte sich, daß der Diamant nur bei Berührung mit Luft verschwindet und dabei verbrennt. 1773 stellte Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, wo der Diamant der Wirkung eines großen Brennglases ausgesetzt wurde. Sie constatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant sich bei der Verbrennung in einer mit Wasser oder Quecksilber abgesperrten Glocke befand, daß sich bei seiner Verbrennung Kohlensäure bildet, gerade so, als ob man Kohle zu den Versuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle zusammengestellt. Ihre Identität wurde später noch durch viele Beobachter außer Zweifel gestellt. Smithson Tennant, welcher Diamanten mittelst Salpeter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleichviel Kohlensäure geben. Die Identität wurde weiter bestätigt durch Guyton de Morveau 1799 (wo er Schmiedeisen durch Behandlung mit Diamant in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, durch Allen und Pepys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge Kohlensäure durch Verbrennung erhielten; durch H. Davy 1814, der sich zu Florenz desselben Brennglases dazu bediente, welches bei den Versuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden war. Es wurde durch diese Versuche zugleich die Unrichtigkeit der Vermuthung dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgesprochen hatten, der Diamant möge, seinem Refractionsvermögen nach zu urtheilen, mindestens $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Wasserstoff enthalten. Die späteren Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden hauptsächlich zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure angestellt, und sind bekannt.

Digitized by Google

Kohlenoxyd.

Frühere Wahrnehmungen deſſelben.

Lange Zeit hielt man die Kohlenſäure für das einzige Oxyd des Kohlenſtoffs, und am wenigſten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Oxydationsſtufe als brennbares Gas exiſtire. Dieſe niedrigere Oxydationsſtufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Waſſerſtoffgas verwechſelt, als man ſie zuerſt iſolirt darſtellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbeſtimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in ſeinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerkſam machte, weil dieſe Angaben nicht auf die Kenntniß einer beſondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd ſammelte zuerſt Laſſone; in ſeinen Verſuchen über Gaſe, welche in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1776 abgedruckt ſind, ſpricht er auch von der Darſtellung brennbaren Gaſes durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die ſo erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn er ſie mit gemeiner Luft gemiſcht abbrannte; ſie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In ſeiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) ſagt Lavoiſier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle ſich neben der Kohlenſäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargeſtellten brennbaren Luft verſchieden ſei; es ſei nicht ſo entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemiſcht faſt gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlenſäure. Dieſe Luftart verwechſelten aber damals faſt Alle mit dem Waſſerſtoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerkſam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch dieſe Unterſcheidung wurde vernachläſſigt; Prieſtley erwähnte 1783, daß ſich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerſchlag mit Holzkohle bereiten laſſe; Guyton de Morveau ſprach 1784 in einer Schrift über Aëroſtaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoiſier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers vor der Pariſer Akademie laſen, beſchrieben darin als die Wirkung des Waſſers auf glühende Kohlen, daß ſich das Waſſer zerlege, der Waſſerſtoff frei werde und der Sauerſtoff mit der Kohle Kohlenſäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entſteht, hielten ſie für reines Waſſerſtoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieſes Gas wurde nicht von dem Waſſerſtoff unterſchieden; beſtimmt betrachtete noch Four-

Digitized by Google

Kohlenoxyd. crop 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Eine Berichtigung dieser Verwechselung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte.

Priestley. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weßhalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausgebe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Oxyde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen geleitet ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. Adet suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und Berthollet und Fourcroy, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: the doctrine of phlogiston established etc. (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, Adet's Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlensauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitze.

Digitized by Google

Unter diesen Anhängern der antiphlogistischen Theorie war auch James Woodhouse, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Er stellte 1800 eine große Reihe von Versuchen über die Bildung der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag an, und zeigte, daß man dieselbe auch mit Zink-, Kupfer-, Blei-, Braunstein- und Wismuthoxyd erhalten könne. Er vertheidigte gegen Priestley, daß in diesen Oxyden Sauerstoff enthalten sei, und bewies gegen Adet, daß die Entstehung der brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Wasserstoff aus der Kohle beruhe. Er zeigte weiter, daß die entstehende brennbare Luft nicht reiner Wasserstoff sei, sondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle sei hier mit Wasserstoff verbunden, und somit seien die Versuche alle Priestley's Theorie sehr günstig und Lavoisier's Ansichten widersprechend. Kohlenoxyd. Woodhouse.

Gleichzeitig mit Woodhouse beschäftigte sich in England Cruikshank mit diesem Gegenstande. Er stellte dieselben Versuche an, wie Woodhouse, erkannte aber sogleich aus dem verhältnißmäßig großen specifischen Gewichte des brennbaren Gases, daß es kein Kohlenwasserstoff sein könne. Er fand, daß dasselbe mit Sauerstoff verbrannt Kohlensäure giebt, aber zu seiner Verbrennung weniger Sauerstoff braucht, als in der entstehenden Kohlensäure enthalten ist. Er schloß hieraus, das brennbare Gas müsse selbst sauerstoffhaltig sein, und nannte es deßhalb gaseous oxyde of carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von Priestley aus kohlensaurem Baryt mit Hammerschlag erhaltene brennbare Luft dasselbe Gas ist, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlensauren Kalk mit Eisenfeile glüht. Er bestimmte noch, daß das Kohlenoxydgas bei dem Verbrennen fast ein gleiches Volum Kohlensäure giebt (20 Maaß des erstern 19 Maaß der letztern), und daß sich keine erhebliche Menge Wasser bildet; er schloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Wasserstoff enthalte. Er glaubte, daß Priestley's Einwürfe gegen das antiphlogistische System durch seine Erklärung beseitigt seien; er untersuchte noch die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, und hielt die sich entwickelnden Gase für Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. Cruikshank.

Auch in Frankreich wurden Versuche über diesen Gegenstand angestellt; Guyton de Morveau, mit dem Berichte über Woodhouse's Abhandlung beauftragt, veranlaßte Clément und Déformes zu einer Untersuchung. Hinsichtlich der Constitution des neuen brennbaren Gases kamen diese (1801) zu denselben Resultaten, wie Cruikshank; eine neue Bestä- Clément und Déformes.

Digitized by Google

Kohlenoxyd. tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß sich Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erstere über glühende Kohlen leitet; sie bestimmten die Zusammensetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikshank, was bei der Einwirkung von Wasser auf glühende Kohlen vor sich geht, wo sie als Resultate des Processes Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff fanden.

Berthollet. Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zusammensetzung des Kohlenoxyds auch Wasserstoff eingehe; jede Kohle enthalte Wasserstoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entstehe, gleichfalls. Er suchte gegen Clément und Désormes, welche den Wasserstoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd specifisch leichter sei, als die Kohlensäure, obgleich in dem erstern mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden sein solle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche specifisch leichter sei, als der leichteste ihrer Bestandtheile. Dies solle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall sein; die wahre Ursache sei indeß der Wasserstoffgehalt. Die Bildung von Wasser werde bei der Verbrennung nicht sichtbar, weil dieses sich mit der Kohlensäure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in seiner Statique chymique den Wasserstoffgehalt des sogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch hydrogène oxi-carburé nannte. Seine Ansicht fand übrigens keine Zustimmung, obgleich auch Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Brolik 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das sogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerstoff, sondern nur Kohle und Wasserstoff. Ihnen antwortete Fourcroy noch 1802, während Clément und Désormes zu derselben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, so daß man die Constitution des Kohlenoxyds als seit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

Kohlenwasserstoff. Aehnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verschiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Wasserstoff längere Zeit mit dem letztern verwechselt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Bestandtheile in den letzteren Gasen enthalten sind, herrschte lange eine große Unsicherheit in der Hinsicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff als selbstständige anzunehmen seien. Wie dieser Gegenstand aufgeklärt wurde, läßt sich ohne weitläufigeres Eingehen in die Zahlenresultate jeder

Digitized by Google

einzelnen Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste von der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten. Kohlenwasserstoff.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius erwähnt der brennbaren luftförmigen Effluvien aus verschiedenen Gegenden der Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden viele Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifriger zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Seite 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent-

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff.

zündliche Gas erfordere zu seiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpfluft das Doppelte, das durch Destillation von Oel erhaltene Gas etwa das Vierfache seines Volums an Sauerstoffgas. Von diesen Verschiedenheiten, von der Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung, und endlich von dem abweichenden specifischen Gewichte, nahm man Anlaß, schweres oder kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Wasserstoffgas zu unterscheiden.

Die Sumpfluft untersuchte nun zunächst Berthollet genauer (1785), ohne indeß zu einem bestimmten Resultate zu kommen, außer dem, daß dieses Gas Kohle und Wasserstoff enthalte und daß ihm im natürlichen Zustande immer Stickgas beigemengt sei. — Die erste der Untersuchungen, welche eigentlich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffgase begründeten, war die von Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Bondt (1795), und diese betraf vorzüglich das ölerzeugende Gas.

Die erste Beobachtung darüber, daß sich bei der Vermischung von Weingeist und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, scheint Becher gemacht zu haben; wenigstens läßt sich nur auf dieses Gas oder auf entstandene Aetherdämpfe beziehen, was er in der Physica subterranea (1669) sagt: Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, utroque probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem concipiunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur. (Er sagt nichts davon, daß sich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, wie es ohne Zweifel der Fall war.) Diese Beobachtung Becher's wurde nachher für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, das Vitriolöl allein entzünde den Weingeist in der Art, wie ätherische Oele durch Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet werden. — Die erste spätere Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeist und Schwefelsäure ist eine Angabe von Ingenhouß in Priestley's Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy (T. I, 1779), daß der Erstere bei einem gewissen Enée zu Amsterdam ein solches Gas aus jenen Körpern habe darstellen sehen. Man hielt das so bereitete Gas immer noch für identisch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und zwar für eine sehr gute Art davon, weil sich damit eine so kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch Deimann und Paets van Troostwyk 1781; eine genauere Kenntniß dieses Gases wurde durch die

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff.

Untersuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Bondt und Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Gewicht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff und Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. Sie entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nannten jenes Gas öliges Gas (gaz huileux), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant) umänderte. Noch zwei von diesem Gas verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie Aether oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren Mischungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geäußert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthollet 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil annahm und die hydrogènes carbonés von den hydrogènes oxycarbonés unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, welcher 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich entwickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas (die Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der Destillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit einem Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß an seiner Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der Destillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist oder Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm Th. v. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das ölerzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlensäure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er die Erkenntniß, wie die Kohlensäure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff.

dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Wachses auf seine Zusammensetzung zu schließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsprocente Kohlenstoff und 13 Wasserstoff. Diese Behauptung erwies sich als unrichtig, und die bekannten Kohlenwasserstoffe blieben auf gasförmige beschränkt. Th. v. Saussure zeigte später an ätherischen Oelen, daß flüssige Kohlenwasserstoffe existiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen Zahl jetzt untersuchter Körper von dieser Art ein. Diese Untersuchungen, ebenso wie die von Faraday (1825) über Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Compression des Leuchtgases erhalten lassen, gehören einer neuern Zeit an, als hier zu betrachten ist.

Digitized by Google

Schwefel; Phosphor; Selen.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als solches wurde der Schwefel namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterscheidet Dioskorides bereits zwei Arten, θεῖον ἄπυρον und θεῖον πεπυρώμενον, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeschmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Ausschmelzen vorgenommen wurde, nach Plinius' Bericht aber scheint dieses nie mit einem Schwefelmetall, sondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu sein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Rösten derselben gewinnen kann, beschrieb zuerst Agricola in seiner Schrift de re metallica. Schwefel.

Die Darstellung der Schwefelmilch findet man zuerst bei Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Er schreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. Allen späteren Chemikern ist die Schwefelmilch wohlbekannt; daß sie weder oxydirter noch wasserstoffhaltender Schwefel sei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen finde

Digitized by Google

Schwefel. ich zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, jedoch ohne Angabe ihrer Darstellung; er spricht davon wie von einer bekannten Sache. Die Bereitung derselben beschreiben Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert.

Als Lösungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Aetzlauge auch des Königswassers. Daß starke Salpetersäure den Schwefel auflöst, wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl oder Terpentinöl kannte Basilius Valentinus, und nannte schon das so entstehende Präparat Schwefelbalsam.

Hinsichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten bei den Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in diesen erkannte. Sein Vorkommen in Pflanzen wies zuerst Deyeux 1781 nach. — Daß der gewöhnliche Schwefel oft mit Arsenik verunreinigt ist, entdeckte Westrumb 1793.

Aeltere Ansichten über die Natur des Schwefels.

Was die theoretischen Ansichten über den Schwefel betrifft, so habe ich vieles hierher Bezügliche schon in der Geschichte der Ansichten über die Elemente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geschichte der Ansichten über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dies. Thls.) angeführt. Wir sahen hier, wie unbestimmt die Begriffe über den Schwefel früher waren, wie alles Brennbare als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man Schwefel in den Metallen, Schwefelsäure in der Luft (vergl. S. 196) zu finden glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Constitution (wie z. B. die Kohlensäure, vergl. Seite 285) in dubio als schwefliger betrachtet wurde. Ich will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen darstellbaren Schwefel berichten.

Geber meint in seiner Summa perfectionis magisterii, in dem Schwefel sei etwas Oeliges enthalten: Dicimus igitur, quod Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indurata fuerit, Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam compositionem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, quia homogeneum est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per destillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus. In derselben undeutlichen Weise äußerte man sich noch lange über die Constitution des Schwefels; bei mehreren scholastischen Schriftstellern findet man ihn als eine metallische, fettige Substanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in seinen »Chymischen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) Schwe-

Digitized by Google

felſäure und brennbaren Stoff als die Hauptbeſtandtheile des Schwefels anerkennt (vergl. Seite 108), meint doch in demſelben Werke, er enthalte auch eine Erde, und ſeine Anſicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweiſe der lateiniſchen Ueberſetzung jener Schrift (Philosophia chymica, 1694) ſehr an Geber's Vorſtellung, indem es dort heißt: Sulphur in aliqua primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam est combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: deinde in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. ſ. w. — Von ſolchen unbeſtimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Weſen und Schwefelſäure als die alleinigen Beſtandtheile des Schwefels wahrſcheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieſer Anſicht müſſen wir einige Angaben über die Erkenntniß der Schwefelſäure vorausſchicken.

Aeltere Anſichten über die Natur des Schwefels.

Schon Geber ſpricht, jedoch nur undeutlich, von dem spiritus, welcher ſich durch ſtarke Hitze aus dem Alaun treiben laſſe und auflöſende Kraft habe. Ebenſo unbeſtimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincentius von Beauvais (gewöhnlich Bellovacensis genannt) hin, welcher in der Mitte des 13. Jahrhunderts ſein Speculum naturale ſchrieb, und da, wo er über die solutiva corporum ſpricht, auch ſagt: sed et alumen sparsum in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit. Zu gleicher Zeit ſpricht Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis von einem spiritus vitreoli romani, welcher nur Schwefelſäure geweſen ſein kann. In dem 15. Jahrhundert lehrt Baſilius Valentinus die Darſtellung der Schwefelſäure zuerſt ausführlich. In ſeiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« ſagt er: »Nimm ein Theil Kieſelſteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, reibe es zuſammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geiſter wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beſchlagene gläſerne Retorte, lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachſam angehen, wohl verlutirt, erſtlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, ſo werden erſtlich graue Spiritus kommen, und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, ſo halte das Feuer ſo lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herüber geſtiegen ſind; wenn das geſchehen, ſo thue das übergeſtiegene in einen Glaskolben, ſetze es wohlvermacht ins balneum Mariae, und rectificir es gar gelinde, ſo geht das Phlegma davon und bleibet ein ſchwarz-roth Vi-

Schwefelſäure. Darſtellung.

Digitized by Google

Schwefelsäure. Darstellung.

triolöhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund-Oehl wird aus dem Spießglas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es wird genommen Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach dem Gewichte, verpuff's unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder das Schwefelöhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brauch denn bei den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, daß es am besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken einen Helm braucheſt überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekommt man mehr Oehl, denn sonsten; ist an der Farbe wie ein ander Oehl aus dem gemeinen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei es arzneilich wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die Bereitung der Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, weil viele in ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu haben glaubten. So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführten Schrift, das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, sondern der Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für den Mercur der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Valentinus in seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie jene Säure bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: »Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt; distillir per gradus, so bekommſt du erstlich einen weißen spiritum, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die zuerst übergehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöl. Ebenso glaubte man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem oder (unreinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dargestellt habe; die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, die Säure aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren behauptete zuerst Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist zwar seine Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von dem oleum sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpentinöl, Andere aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u. s. f., als

Digitized by Google

zuerſt für Waſſerſtoffſchwefel, überzeugten ſich aber bald von ihrer Eigenthüm- Schwefelkohlenſtoff.
lichkeit, und erklärten ſie für eine waſſerſtofffreie Verbindung von Schwefel mit Kohle. Sie erhielten den Schwefelkohlenſtoff noch nicht vollkommen rein, und hielten den mit Schwefel faſt bis zur Conſiſtenz geſättigten für verſchieden von dem flüſſigen; ſie meinten, es ſei möglich, daß ſelbſt eine gasförmige Verbindung von Kohle mit Schwefel exiſtire. Berthollet erklärte ſogleich, daß die Verſuche von Déſormes und Clément den Kohlenſtoffgehalt der neuen Verbindung darzuthun ſcheinen, daß aber die große Flüchtigkeit derſelben anzeige, daß auch Waſſerſtoff in ihr enthalten ſei. Lampadius erhielt 1803 die ſchon 1796 wahrgenommene Flüſſigkeit wiederum bei der Deſtillation ſchwefelkieshaltenden Holzes, und lehrte ſie nun aus Schwefelkies und Kohle darſtellen. Er konnte in den Verbrennungsproducten keine Kohlenſäure auffinden, und glaubte, dieſe ſeien nur ſchweflige Säure und Waſſer; hiernach und nach der vermeintlichen Beobachtung, jener Körper theile dem Waſſer alle Eigenſchaften mit, welche dieſes mit Schwefelwaſſerſtoff geſättigt zeige, hielt er ihn für eine Verbindung von Schwefel und Waſſerſtoff, die er als Schwefelalkohol bezeichnete, und welche von dem durch Clément und Déſormes erhaltenen Körper verſchieden ſei. Doch ſtimmten die phyſikaliſchen Eigenſchaften beider Subſtanzen vollkommen überein, und Amedée Berthollet publicirte 1807 eine Unterſuchung, wonach Clément's und Déſormes' Schwefelkohlenſtoff keine Kohle enthalten und nur aus Schwefel und Waſſerſtoff beſtehen ſollte. A. Berthollet ſtützte ſich dabei darauf, das Gas dieſes Körpers gebe mit Sauerſtoff verbrannt keine Kohlenſäure. Er behauptete, die Kohle enthalte immer Waſſerſtoff, und ebenſo der Stangenſchwefel; aus der Einwirkung beider bilde ſich bei der Rothglühhitze flüſſiger Waſſerſtoffſchwefel, bei ſtärkerer Hitze eine gasförmige Verbindung von Schwefel, Kohle und Waſſerſtoff. Auch Vauquelin ſprach ſich 1807 für dieſe Anſicht über die Conſtitution des von Clément und Déſormes ſo genannten Schwefelkohlenſtoffs aus, und behauptete, daß nichts auf einen Kohlenſtoffgehalt deſſelben ſchließen laſſe, auf Verſuche geſtützt, welche er mit Robiquet angeſtellt hatte. Dieſe Meinung erhielt ſich auch, bis Cluzel der Pariſer Akademie 1811 eine Unterſuchung vorlegte, wonach jene Verbindung Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Schwefel und Stickſtoff enthalten ſollte. Berthollet, Thénard und Vauquelin berichteten über dieſe Arbeit, auf Verſuche hin, welche der Letztere anſtellte. Vauquelin zerſetzte jene Verbindung mittelſt glühenden Kupfers, und

Digitized by Google

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefelmetalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Syntheſe hier, wie bei vielen anderen Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner Summa perfectionis magisterii sich folgendermaßen ausspricht: Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. — — Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime. Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift de rebus metallicis, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als sulphur bezeichnete, macht den Nachweis

Digitized by Google

Schwefelmetalle.

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

etwas unſicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen den Schwefelgehalt beſtimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mineral ſei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet werden darf. Doch ſcheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' Ausſage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefelmetalle bereits bekannt war. Er bezeichnete dieſe in ſeiner Schrift de rebus metallicis ziemlich allgemein als Marchasitas, dieſes Wort etwa in der Bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung Kieſe oder Glanze gebraucht würde, begriff aber beſtimmt auch den Schwefelkies darunter. Von der Marchasita ſagt er nun: Ipsam habere sulphureitatem comperimus manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat substantiä sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione similiter perpenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, non suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat. — Bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bedeutet sulphur der Metalle oder des Antimons faſt nie den Schwefel aus den Schwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Gehalt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterſcheidet im »Triumphwagen des Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, (graues und weißes), und ſagt, das eine (Grauſpießglanzerz) enthalte viel Schwefel, das andere (Weißſpießglanzerz) nicht; daß er unter dieſem Schwefel gemeinen verſteht, geht aus einer andern Stelle derſelben Schrift hervor, wonach ſich aus jenem Erz ziehen laſſe »ein Schwefel, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, ſo daß man Büchſenpulver daraus bereiten kann«. Hinſichtlich des Schwefelantimons kannte auch Glauber den Schwefelgehalt (vgl. Theil II, Seite 302). Kunkel leugnete in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen principiis chymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz u. ſ. w. Schwefel enthalten ſei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, daß ein demſelben ganz ähnlicher Körper durch Zuſammenſchmelzen von Silber und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in Kupfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwieſen betrachtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen übereinſtimmend ſei, bewies er noch beſonders in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorium chymicum. Auch N. Lemery betrachtete es in ſeinem Cours de chymie (1675) als erwieſen, daß der rohe Spießglanz einen dem

Digitized by Google

gemeinen Schwefel mindeſtens ſehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle semimetalla sulphurea.

Erkenntniß der verſchieden großen Verwandtſchaft des Schwefels zu den Metallen.

Die verſchieden große Verwandtſchaft, mit welcher der Schwefel ſich mit den verſchiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem ſogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zuſammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch ſelten genug vor, daß ſeine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerkung, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreifet, welches durch folgende Experiment am klärlichſten zu erweiſen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Unz, mit 2 Unz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, ſo gehet das Queckſilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, ſoviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieſes Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geſchmolzen, ſo ziehet das Silber den Schwefel an ſich (doch fället etwas Silber mit in den regulum) und ſtehet in einer Schlacke oben. — Dieſe Silberſchlacke mit gleich ſchwer Blei wieder verdeckt geſchmolzen, ſo fället das Silber mit etwas Blei, und ſtehet oben auf eine ſchwefelige Bleiſchlacke. — Dieſe Bleiſchlacke mit halb ſo ſchwer Kupfer geſchmolzen, ſo fället das Blei, und ſtehet eine ſchwefelige Kupferſchlacke darüber. — Dieſe Schlacke mit halb ſo ſchwer Regulo Antimonii und auch halb ſo ſchwer Eiſen geſchmolzen, ſo fället das Kupfer in den Regulum (welcher nur deßwegen dazu geſetzt wird, weil das Kupfer für ſich gar zu ſchwer ſchmelzet) und oben ſtehet eine ſchwefelige Eiſenſchlacke. — Dieſe Eiſenſchlacke klein zerrieben und mit Scheidewaſſer das Eiſen solviret, ſo liegt der Schwefel an dem Boden. Iſt zwar ſchwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch dieſe Experiment erweiſet ſich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Anſichten über ihre Conſtitution.

Stahl ſprach auch zuerſt beſtimmt aus (was übrigens ſchon die ihm zunächſt vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben ſcheinen), daß das Metall als reguliniſches in dem Schwefelmetall enthalten iſt; ſeines Beweiſes, daß ſich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich ſchon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in ſeinen Elementis chemiae (1732) die Metalla sulphurea (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als reguliniſches Metall und verum sulphur fossile enthaltend. Prouſt bewies im Anfange dieſes Jahrhunderts noch beſonders für viele Schwefelmetalle, daß ſie keinen Sauerſtoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,

Digitized by Google

das Zinnſulphid z. B., einen Sauerſtoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in ſeiner Statique chymique, daß ſich der Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies ſei das Eiſen ſchwach oxydirt. Die Frage, ob ſich Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, gewann beſonderes Intereſſe nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo ſie in eine Discuſſion über die Conſtitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß ſich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Oxyd deſſelben wirklich chemiſch verbinden kann, entdeckte ſpäter Arfvedſon (1822). Schwefelmetalle. Anſichten über ihre Conſtitution.

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwaſſerſtoffs auf Oxyde entſtehen, ſo ſprach Berthollet ſchon 1796 aus, daß hierbei der Waſſerſtoff des erſtern ſich oft mit dem Sauerſtoff der letztern zu Waſſer vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine ſolche Waſſerbildung jedesmal vollſtändig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne ſchwefelwaſſerſtofffaure Metalloxyde beſtehen. In ſeiner Statique chymique (1803) giebt er jedoch an, Gay-Luſſac habe für mehrere von ihm angeführte Beiſpiele die Unrichtigkeit ſeiner Anſicht bewieſen.

Proust's Unterſuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) ſtellten feſt, daß die eigentlichen chemiſchen Verbindungen zwiſchen Schwefel und Metallen nur in conſtanten Gewichtsverhältniſſen ſtattfinden. Die Uebereinſtimmung, welche zwiſchen den Oxydations- und den Schwefelungsſtufen eines Metalls ſtattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (ſeit 1811) hervor.

Daß ſich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerſtoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geſchwefelten Alkalien und Erden in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerkſam, daß ſich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenſo vereinigen, wie die Oxyde dieſer Körper unter ſich zuſammentreten. Die ſo entſtehenden Schwefelſalze unterſuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Die Feuererſcheinung, unter welcher ſich der Schwefel mit Metallen vereinigt, ſcheint zuerſt van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angiebt, bei dem Röſten von Blei mit Schwefel und Queckſilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Miſchung berührt habe. Später ſpricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels ſcheide ſich mit dem volatile deſſelben ab, wenn man Schwefel mit Metal- Wahrnehmung der Feuererſcheinung bei ihrer Bildung.

Digitized by Google

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelsäure.

len, namentlich mit Kupferfeile, erhitze, wo der andere Bestandtheil des Schwefels, eine Säure, sich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in seinem Laboratorium chymicum (1716 erschienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhitzen und vergleicht es mit demjenigen, welches sich bei dem Erhitzen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieser Erscheinung wohl bekannt, und suchte sich bereits zu erklären, wie diese Feuererscheinung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen kann; sie beruht nach ihm auf einer Abscheidung des Phlogistons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« sagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eisen, Zinn und Blei, daß allerdings so viel vom Schwefel mit solchen Metallen sich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergestalt destruiret werde, daß es sein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in solchen Metallen haftenden brennlichen Wesens vergesellschaftet, fahren lasse; — — und daß eigentlich das, in solcher Salzmischung innig verhaftete Wasserstäubchen, da es in solcher Losreißung wie zu einem Luftdunst wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Gestalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eisen) rothen hellen Gluth, aufblase.« Und in derselben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berühret werden, daß der Schwefel auch mit dem Queckſilber selbſten ein solches Entzünden abgebe, wovon sich ein schwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anschläget.« Nachher wurde dieses Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet; deutlich beschreibt es wieder Scheele, welcher in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) sagt: »Man siehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da solches geschiehet, die Mischung sich entzündet; es entsteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erscheinung, wenn diese Verbindung in verschlossenen Gefäßen unternommen wird.« Er beschreibt nun, wie sich bei dem Erhitzen in einer Retorte Eisen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinig. Scheele gab die Erklärung, bei dieser Vereinigung trete das Phlogiston aus dem Metalle, und vereinige sich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die ersten Antiphlogistiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff betrachteten, war es damals schwer, eine Erklärung zu geben; indem sie die Feuererschei-

Digitized by Google

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

Phosphor (von φωσφόρος, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheophosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor. Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem Laboratorium chymicum. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1674 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Digitized by Google

Entdeckung des Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergsche Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibnitz, von welchem die Miscellanea Berolinensia von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibnitz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredlen) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liquor habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Digitized by Google

Entdeckung des Phosphors.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besitzer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Krafft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: The Aërial Noctiluca etc. (1680), New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den Philosophical Transactions für 1692 veröffentlicht. — Krafft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc., 1731, aussagt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Darstellung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Aehnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Krafft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jeden lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Digitized by Google

Darstellung des Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hankwitz, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die anderen Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit 10½, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, Cl. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harne anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner Dissertatio de phosphoro liquido et solido. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

Digitized by Google

in der Verbindung mit Bleioxyd; Klaproth und Prouſt fanden ſie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Benennung des Phosphors.

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphoreſcirenden Subſtanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterſchieden. Bei Kunkel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. ſ. w. Im 18. Jahrhundert wird er meiſt nach den Entdeckern Brand'ſcher, Kunkel'ſcher, Krafft'ſcher oder Boyle'ſcher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft engliſcher, weil der meiſte von England kam; von ſeiner Herkunft wurde er meiſt als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieſer Subſtanz ausſchließlich, als bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur die anderen Körper, welche dieſe Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenſchaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits ſeine Auflöslichkeit in Oelen kannte, und daß Sage 1781 ſeine reducirende Kraft auf Metallöſungen entdeckte.

Anſichten über den Phosphor und die Phosphorſäure; Erkenntniß der letztern.

Die Anſichten über die Conſtitution des Phosphors waren ſogleich der phlogiſtiſchen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erſtern Körpers der Aufſtellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Aeußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor ſei der fetteſte (brennbarſte) Theil des Urins, welcher an eine ſehr entzündbare Erde concentrirt ſei, wurden bald verlaſſen, und man erkannte an, der Phosphor beſtehe aus Phlogiſton und der Säure, welche bei ſeiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieſer Rückſtand der Verbrennung ſaure Eigenſchaften habe, hatte ſchon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorſäure ſogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zuſammenſetzung ebenſo einfache, wie etwa die Schwefelſäure. Stahl lehrte im Gegentheil, ſie beſtehe aus Phlogiſton und Salzſäure; er ſtützte ſich darauf, daß in dem Harn viel Kochſalz enthalten ſei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derſelben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich ſei. So ſicher ſprach Stahl dieſe Anſicht aus, daß er in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzſäure auf eine paſſende Art mit Phlo-

Digitized by Google

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrte (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen Observationum physico-chymicarum selectiorum L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen Elementis Chemiae (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hanckwitz in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Hellot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: par cette décomposition, on reconnaît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deßhalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogistisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

Digitized by Google

brennung des Phosphors entſtehende Säure mehr wiegt, als dieſer, und daß dieſe Gewichtszunahme von Luftabſorption herrührt, und er bewies dieſes noch vollſtändiger in ſeinen Opuscules physiques et chymiques (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorſäure publicirte er in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorſäure als aus Phosphor und Sauerſtoff zuſammengeſetzt, und unterſuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorſäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpeterſäure darſtellen, nachdem ſchon Scheele in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieſer Entſtehungsweiſe der Phosphorſäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemiſches Element anerkannt; die wenigen Hypotheſen, welche über ſeine Miſchung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Waſſerſtoff, mit einer kleinen Beimiſchung von Sauerſtoff, beſtehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerſtoff in ſeiner Miſchung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu beſprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgeſtellt und ebenſo widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypotheſe in Betreff der Zuſammenſetzung des Schwefels angegeben wurde.

Anſichten über den Phosphor und die Phosphorſäure; Erkenntniß der letztern.

Hinſichtlich der verſchiedenen Modificationen der Phosphorſäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derſelben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorſauren Salze auf Silberſolution ſcheint zuerſt Marggraf unterſucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe ſilberhaltige Farbe machen, indem man ſalpeterſaures Silber mit ſchmelzbarem Urinſalz (phosphorſaurem Natronammoniak) niederſchlage. Daß geglühetes phosphorſaures Natron Silberlöſung nicht mehr gelb, ſondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterſchied die in dieſem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorſäure von der gewöhnlichen. Daß die ſo veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Luſſac 1829. Die übrigen Unterſuchungen über die verſchiedenen Modificationen der Phosphorſäure ſind zu neu, als daß ſie hier angeführt zu werden brauchen; das nur iſt noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verſchiedenheit in der Reaction auf Eiweißlöſung entdeckten, welche friſch geglühete und längere Zeit in Waſſer gelöſte Phosphorſäure zeigen.

Digitized by Google

Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als acidum phosphori per deflagrationem und acidum phosphori per deliquium, von 1787 an als acide phosphorique und acide phosphoreux unterschieden. Fourcroy und Vauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen acide phosphoreux auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er acide phosphatique, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasserstoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vicedirector er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als associé libre auf; er starb 1842.

Digitized by Google

entdeckte, ſie in Uebereinſtimmung mit ſeiner Anſicht über das Schwefelwaſſerſtoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von Wärmeſtoff Luftgeſtalt angenommen habe, betrachtete. — Das ſchwer entzündliche Phosphorwaſſerſtoffgas erhielt zuerſt B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langſame Verbrennung des Phosphors dargeſtellt worden war. Das ſo bereitete Gas explodirte bei Miſchung mit Sauerſtoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogiſtiſchen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch dieſe Luft bereits als Phosphorwaſſerſtoff angeführt, ſpäter wurde ſie aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher ſie 1812 ebenſo wie Pelletier darſtellte und ihre Zuſammenſetzung unterſuchte, wird deßhalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt. Phosphorwaſſerſtoffgas.

Bei der Berichterſtattung über die Phosphorſäure habe ich oben nur die Angaben über die reine Säure zuſammengeſtellt; hier iſt noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenaſche mit Vitriolöl dargeſtellt wird und zu einem luftbeſtändigen Glaſe geſchmolzen werden kann. Dieſe unreine Phosphorſäure war ſchon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigſtens kann folgende Stelle aus Becher's Physica subterranea (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde ſagt er hier: Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chineſiſches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animali mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabiliſchen und mineraliſchen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est, Phosphorglas.

Digitized by Google

Phosphorglas. in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgeschiedenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Prouſt zeigte 1781, daß dieſem Glaſe immer noch phosphorſaurer Kalk beigemiſcht iſt.

Phosphorſ. Natronammoniak u. phosphorſ. Natron. An was die Phosphorſäure im Harn gebunden iſt, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor ſei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im friſchen Zuſtande durch gewiſſe andere Theile gebunden würden; man müſſe zur Phosphorbereitung den Urin erſt abdampfen und dann faulen laſſen, und nicht umgekehrt, weil ſonſt bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erſt Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorſäure des Harns in dem Salz enthalten iſt, welches man aus demſelben durch Abdampfen kryſtalliſirt erhalten kann. Phosphorſaures Salz aus dem Harn iſt vielleicht ſchon den Alten bekannt geweſen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zuſammenfügen), womit ſie ſehr verſchiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen ſie auch eine Subſtanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künſtlich dargeſtellt werde. Geber ſpricht in ſeiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückſtande von abgedampftem Urin mit Waſſer ausgezogen und kryſtalliſirt werden ſoll, ſchwerlich alſo unverändertes Harnſalz war. Ganz daſſelbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzuſtellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in ſeinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zuſätzen zum Probiren der Erze auf trocknem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn ſpricht ſpäter van Helmont in ſeiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterſchied es von dem Kochſalz und dem flüchtigen Laugenſalze. Marggraf beſtimmte zuerſt das aus dem abgedampften Urin kryſtalliſirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten iſt, welches in höherer Tempe-

Digitized by Google

ob man hier immer dasselbe Präparat erhalte. In seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun sei derselbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolsäure selbst nennt er einen spiritum aluminosum. Er sagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum excoquuntur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanthi (des Vitriols). Daß die aus Kupfer- oder Eisenvitriol gewonnenen Säuren unter sich übereinstimmen, bewies auch Angelus Sala in seiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die bisher manchmal ausgesprochene Ansicht, daß die auf die eine Art dargestellte Säure Kupfer-, die andere Eisentheilchen enthalte.

Schwefelsäure. Darstellung.

Was Basilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterschieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als wesentlich verschieden betrachtet worden; man unterschied sogar die Flüssigkeit, welche bei der Destillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und fast gar nicht sauer ist, als eine eigenthümliche, und nannte sie ros vitrioli. Kunkel zuerst zeigte in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeist sich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Wassergehalt unterscheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargestellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identisch sei, behauptete auch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Basilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eisenvitriol zur Bereitung der Schwefelsäure vorgezogen hatte, machte N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerksam, nur der Eisenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol stets eine solche, welche einen erstickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol beschrieb zuerst J. C. Bernhardt in seinen »chymischen Versuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derselben Zeit wurde bekannt, daß in England solche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargestellt werde. Cornelius Drebbel soll diese Bereitungsweise dort eingeführt haben, doch ist die erste sichere

Digitized by Google

Schwefelsäure. Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem Elaboratory laid open, 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrication erwirkt worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenige genannt, welcher diesen Fabrikszweig gründete. Dossie spricht nur von gläsernen Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. Andererseits findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäßen im Großen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter sein müßte. 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch einen gewissen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickoxyd bei der Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst Clément und Désormes 1806.

Eigenschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Metalle aufzulösen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite 273). — Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht, stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Wilhelm Gould in Oxford Versuche an, und theilte in den Philosophical Transactions für 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das Vitriolöl der Luft ausgesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen von Kalk diesen präcipitirt, erwähnt Boyle in seinen Experiments, Notes etc. about the mechanical origin or production of divers particular qualities (1675). — Boyle konnte das Vitriolöl nicht zum Gefrieren bringen, was indeß damals schon Merret beobachtet hatte. Später veranlaßte Cavendish einen gewissen M'Nab, welcher an der Hudsonsbai sich aufhielt, Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäure anzustellen, und die Philosophical Transactions für 1786 und 1788 enthalten Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er sich je nach ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 in Boerhave's Elementis Chemiae. Zunächst beschrieb diese Erscheinung wieder Cl. J. Geoffroy 1742 in einer Abhandlung über die Verflüchtigung des Vitriolöls.

Vorkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmosphäre befinde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen Elsholz' Behauptung (1675), der Kolkothar von Vitriol gebe nach längerem Liegen an der Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm nur aus

Digitized by Google

dem Dunſtkreiſe zutreten könne, ſuchte Wedel in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols niemals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erſcheinen neuer Säure bei ſpäterer Deſtillation nur darauf beruhe, daß der Rückſtand inzwiſchen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückſtändige, aber keineswegs aus der Luft ſtammende, Säure überdeſtillire. Doch ſahen wir a. a. O., daß ſelbſt noch Stahl der irrigen Anſicht von Schwefelſäure in der Luft beipflichtete. Schwefelſäure Vorkommen.

Ueber die Entdeckung der waſſerfreien Schwefelſäure werde ich weiter unten berichten; ihre Natur wurde erſt ſpäter erkannt, nachdem ſchon die Beziehungen zwiſchen Schwefel und Schwefelſäure feſtgeſtellt waren. Welche theoretiſchen Anſichten man darüber hatte, iſt jetzt zu betrachten.

Ich habe ſchon oben bei der Geſchichte der Verbrennungstheorien (S. 106 ff.) angegeben, wie ſich die Anſicht feſtſtellte, die Schwefelſäure ſei ein Beſtandtheil des Schwefels, der Schwefel beſtehe aus Vitriolöl und dem Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für dieſen Satz bildete eine der Hauptſtützen der Phlogiſtontheorie. Anſichten über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure. Phlogiſtiſche Anſicht.

Glauber hatte bereits (wie er in ſeiner Schrift »von den dreien Anfängen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weiſen« 1666 beſchreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der ſo gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, deutete aber ſeinen Urſprung falſch, indem er ihn aus den Kohlen ableitete. Boyle ſtellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der Schwefelſäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentſchieden, ob derſelbe nicht ſchon in der Schwefelſäure enthalten geweſen ſei. Daß ſich hierbei der Schwefel aus Schwefelſäure und Phlogiſton als ſeinen Beſtandtheilen zuſammenſetze, lehrte zuerſt Stahl (vergl. Seite 111) in ſeiner Zymotechnia fundamentalis (1697). Auf dieſe künſtliche Schwefelerzeugung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieſes Experiment als die Grundlage der Phlogiſtontheorie betrachten, und es hatte für dieſe etwa dieſelbe Wichtigkeit, wie Lavoiſier's Verſuche über die Verkalkung der Metalle in verſchloſſenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das antiphlogiſtiſche Syſtem. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß der Schwefel aus Schwefelſäure und Phlogiſton beſtehe. In ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſpricht er ſich darüber aus: Sulphur inflam-

Digitized by Google

Anſichten über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie dieſe Anſicht ſelbſt von denjenigen Chemikern aus der erſten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogiſtontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, ſahen wir ſchon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weiſe, wie Stahl, wenn auch nicht derſelben Ausdrücke ſich bedienend, erklärte auch St. F. Geoffroy 1704 die künſtliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieſer allgemein als ein ſchwefelſaures Salz, als ſchwefelſaures Phlogiſton betrachtet. So ſteht das Phlogiſton in St. F. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtſchaftstabellen an der Spitze der baſiſchen Körper, welche zu der Schwefelſäure Verwandtſchaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet; wie ihn ſchon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit dieſen Körpern zuſammengeſtellt hatte, meinte auch Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelſäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiſton), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcanthum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung Lemery's, die den Alaun zum Gegenſtande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal, et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complette: ou dans une matière grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Dieſe Theorie war, wenngleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogiſtontheorie über die Conſtitution des Schwefels geäußert worden war, und ſie erhielt ſich lange, obgleich noch manchmal Verſuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erſcheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Anſicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweiſen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Weſen auch Erde und Metall. Nach ihm ſollten die drei erſteren Beſtandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten ſein; der metalliſche Beſtandtheil aber ſei äußerſt unbeträchtlich. Seine Meinung ſuchte er durch eine Analyſe des

Phlogiſtiſche Anſicht.

Digitized by Google

Schwefels mittelſt Terpenthinöls zu beweiſen; bei der Deſtillation ſei ſaures Waſſer übergegangen, und ziemlich viel feuerbeſtändige Erde zurückgeblieben; es habe ſich außerdem noch ein harziger Körper ausgeſchieden, welcher der brennbare Beſtandtheil des Schwefels ſei. — Solche Anſichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen.

Anſichten über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

Ganz mit der phlogiſtiſchen Theorie im Einklang ließ ſich auch die Bildung des Schwefels auf naſſem Wege erklären, auf welche zuerſt von den Gebrüdern Gravenhorſt in Braunſchweig 1769 aufmerkſam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe ſollte man friſches Wermuthkraut mit einer Glauberſalzſolution übergießen, und faulen laſſen; es bilde ſich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiſton von ihm weg, ſo erklärte ſich dieſe Erſcheinung ſehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen beſtätigt wurde.

Bildung des Schwefels auf naſſem Wege.

Die Schwefelſäure ſelbſt wurde von den Phlogiſtikern als ein einfacher Körper betrachtet, und ſelbſt als die urſprüngliche Säure, welche, durch Beimiſchungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgeſtellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelſäure zum Schwefel richtig ſei. (Kirwan ſuchte ſogar das quantitative Verhältniß der Beſtandtheile des Schwefels zu beſtimmen, und nahm 1782 an, in ihm ſeien 41 Gewichtstheile Phlogiſton mit 59 Schwefelſäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß ſchon Boyle 1661 die Möglichkeit eingeſehen hatte, der Schwefel könne Beſtandtheil der Schwefelſäure ſein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieſes geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieſer in ſeinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Anſicht vertheidigt, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelſäure als Beſtandtheil, ſondern ſei im Gegentheil ein Beſtandtheil von dieſer. Schwefel vereinige ſich mit Laugenſalz ohne Aufbrauſen, und es finde keine Neutraliſation Statt, was nicht geſchehen könne, wenn in dem Schwefel eine ſo ſtarke Säure enthalten ſei. Es entſtehe vielmehr die Schwefelſäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) in der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae saepius attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuantur et insuper adeo attenuentur, ut eaedem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Antiphlogiſtiſche Anſicht über die Conſtitution des Schwefels und der Schwefelſäure.

Digitized by Google

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

ad fluorem perducuntur, in liquorem acrem acidumque convertuntur, spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Diese Ansicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des scharfsinnigen Gelehrten, fast gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelsäure uud Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772. In diesem Jahre machte Lavoisier die Entdeckung, daß der Schwefel bei seiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß also die sich bildende Säure, abgesehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem sie ein Bestandtheil sein sollte; er fand noch, daß diese Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmte Lavoisier die Zusammensetzung der Schwefelsäure genauer, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777; durch Erhitzen des Vitriolöls mit Quecksilber und Auffangen der sich entwickelnden Gase zerlegte er das erstere in schweflige Säure und Sauerstoff; von dem erstern Körper hatte er schon vorher nachgewiesen, daß er aus Schwefel und Sauerstoff bestehe.

Die qualitative Constitution der Schwefelsäure war somit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile herrschte noch Unsicherheit. Lavoisier bezieht sich in seinem Traité de chymie (1789) auf Berthollet, welcher 1782 bestimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel seien in der Schwefelsäure mit 31 Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Versuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unseres Jahrhunderts hatte man sehr irrige Ansichten über den Schwefelgehalt der wasserfreien Schwefelsäure; nach Thénard sollten darin 55,6, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten sein. Das schon von Richter 1795 angegebene Resultat, die wasserfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1803 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) bestätigt. Spätere Untersuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff.

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei.

Der Schwefel wurde in dem antiphlogistischen Systeme von Anfang an als ein chemisch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregten die Hypothesen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagtesten Aussprüche über die Zusammensetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Curaudau 1799 den Schwefel

Digitized by Google

für eine Verbindung von Kohlenſtoff, Stickſtoff und Waſſerſtoff hielt, und Girtanner 1800 meinte, er beſtehe aus Sauerſtoff und Waſſerſtoff. Mehr Aufſehen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zuſammengeſetzt betrachtete. Aus Verſuchen, wo er Kalium mit Schwefelwaſſerſtoffgas behandelt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzſäure weniger Schwefelwaſſerſtoffgas entwickeln ſah, als dem Waſſerſtoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entſprach — ſchloß er, in dem Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe etwas enthalten ſein, was dem Kalium die Eigenſchaft nehme, aus wäſſeriger Säure Waſſerſtoffgas zu entwickeln, und dieſes könne nur Sauerſtoff ſein, der ſich in dem Schwefel befinde. Ebenſo glaubte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung ſeiner Beſtandtheile dargeſtellt, gebe mit Salzſäure weniger Schwefelwaſſerſtoff, als dem von dem Kalium allein zu entwickelnden Waſſerſtoff entſpreche; auch hier müſſe ein Theil des Kaliums durch etwas Sauerſtoff aus dem Schwefel ſchon bei der Bildung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit dieſem vermeintlichen Nachweis des Sauerſtoffgehaltes des Schwefels ſtellte er nun noch Verſuche von Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenſtoff) zuſammen, wonach der Schwefel etwas Waſſerſtoff enthalte, und er ſchloß daraus, der Schwefel ähnele in ſeiner Zuſammenſetzung den vegetabiliſchen Subſtanzen, und er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Luſſac und Thénard widerlegten noch 1809 dieſen Irrthum, und die chemiſche Einfachheit des Schwefels wurde ſeitdem nicht mehr ernſtlich angefochten.

Spätere Unterſuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar ſei.

Später erſt, als die Natur der wäſſerigen Schwefelſäure, wurde die der waſſerfreien erkannt, ſo frühe auch dieſer Körper ſchon beobachtet worden war. Baſilius Valentinus ſpricht bereits von einem kryſtalliniſchen Salze, welches bei der Deſtillation des calcinirten Vitriols erhalten werden könne, und in Uebereinſtimmung damit, daß er die anderen Producte dieſer Deſtillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl. Seite 304), nennt er auch dieſes Salz ein philoſophiſches. Eine deutliche Beſchreibung davon finde ich aber erſt in dem Cours de chymie (1675) des an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemery's. Dieſer ſagt, wo er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue, dont les deux tiers étoient pleins de vitriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller en premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

Waſſerfreie Schwefelſäure.

Digitized by Google

Wasserfreie Schwefelsäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoûtumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuison insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en était effectivement. Il me semble que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erſcheinen dieſes Salzes bei der Deſtillation von Eiſenvitriol wird nachher öfters beſchrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelſäure ein ſolches Salz erlangen kann, wurde erſt ſpäter beobachtet. Cl. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Deſtillation von Vitriolöl einen ſalzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs waſſerfreie Säure geweſen zu ſein ſcheint. Ihre Gewinnung auf dieſe Art beſchrieb J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte ſie sal volatile olei vitrioli. Bernhardt unterſchied auch dieſe Art von feſter Säure von der wäſſerigen Vitriolſäure, welche ſchon über dem Gefrierpunkte des Waſſers feſt wird, während andere Chemiker dieſe beiden Körper unter dem gemeinſchaftlichen Namen oleum glaciale verwechſelten. Daß das wahre Eisöl waſſerfreie Schwefelſäure ſei, behaupteten zwar ſchon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Beiſtimmung der anderen Chemiker. Dieſe hielten die rauchende Schwefelſäure für theilweiſe phlogiſtiſirt, ebenſo wie die rauchende Salpeterſäure dieſe Eigenſchaft einem Gehalte an phlogiſtiſirter verdanke. Der ſalzartige Körper aus der waſſerfreien Schwefelſäure wurde deßhalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogiſtiſirter Schwefelſäure (ſchwefliger Säure) gehalten, welche Anſicht von Fourcroy in den Pariſer Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meiſten Chemikern getheilt wurde (ſo z. B. von Dollfuß, welcher 1785 zuerſt bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zuſtande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Dieſe Meinung er-

Digitized by Google

hielt ſich lange, und man nahm an, die waſſerfreie Schwefelſäure abſorbire bei ihrem Zerfließen Sauerſtoff, um zu nicht rauchendem Vitriolöl zu werden. Daß dieſes nicht der Fall iſt, bewies F. C. Vogel in Baireuth 1812; obgleich alle ſeine Verſuche zeigten, daß der kryſtalliniſche Körper nur entwäſſerte Schwefelſäure ſei, nahm Vogel doch Anſtand, dieſes zu glauben, weil man jene Subſtanz aus ihrer Verbindung mit Waſſer durch bloße Concentration nicht abſcheiden könne; er hielt ſie deßhalb (Winterl's Anſichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwäſſerte, aber zugleich mit einem unwägbaren begeiſtenden Princip verbundene, Schwefelſäure. Dieſe letztere Schlußfolgerung wurde nicht angenommen, aber was Vogel's Verſuche ſonſt wahrſcheinlich machten, daß das wahre Eisöl entwäſſerte Schwefelſäure ſei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern anerkannt. — Auf die ſpätere Beſtreitung dieſes Verhältniſſes zwiſchen der ſogenannten waſſerfreien Schwefelſäure und dem ſogenannten Hydrat haben wir hier nicht näher einzugehen. Waſſerfreie Schwefelſäure.

Viel früher, als die Schwefelſäure, war die ſchweflige Säure dargeſtellt, aber viel ſpäter wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß die Dämpfe des brennenden Schwefels ſchon zu Homer's Zeit als Räucherungsmittel bekannt waren, wurde ſchon oben (Seite 301) erwähnt. Zum Reinigen von Zeugen wurden ſie ſchon zu Plinius' Zeiten angewandt; von einer ſchlechtern Art des Schwefels ſagt dieſer: Huic generi unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem tantum mollitiemque confert. Die bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben kannte auch Paracelſus, welcher in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen ſagt: „Der rohe Sulphur hat eine Art an ſich, daß er rothe Dinge weiß macht, durch ſeinen Rauch, als die rothen Roſen“ u. ſ. w. Bei Libavius finde ich zuerſt eine Vorſchrift, die Dämpfe des (ohne Zuſatz von Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In ſeiner Alchymia (1595) beſchreibt er folgende Methode: Campana vitrea lutata, vel alembicus vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommodatur paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, receptaculum admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella. In hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque datur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in summo sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

Digitized by Google

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

spiritus coagulatus defluit. — — Si sulphur purum est, spiritus decurrit albus; sin impurum, a flamma vitiatur et nigrescit. Potest tamen corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 Pfunden Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere den Schwefel unter einem Helm verbrennen lassen, an dessen Schnabel ein mit Weingeist gefülltes Gefäß vorgelegt ist. — Von den Dämpfen des brennenden Schwefels wußte van Helmont, daß sie die Flamme erlöschen machen, und sie werden deßhalb von ihm als spiritus sylvestris (vrgl. Theil I., Seite 122) bezeichnet. In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebrannt hat und erloschen ist, brennt ein neu angezündeter nicht, sondern erlöscht augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, cujus solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed odore suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstinguit candelae.

Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure.

Die schweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelsäure verwechselt worden; da die ohne Zusatz von Salpeter aus brennendem Schwefel gewonnene Flüssigkeit sich doch bald als mit derjenigen einerlei erwies, welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, so hielt man beide für einerlei und nannte sie auch mit demselben Namen; Basilius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite 304) und ebenso Libavius die erstere, für welche er noch außerdem die Bezeichnung spiritus sulphuris hat. — Den Unterschied zwischen der schwefligen und der Schwefelsäure bestimmte zuerst Stahl. Von der Bereitung der erstern handelt er in mehreren seiner Schriften, am gedrängtesten in dem Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon gesprochen hat, daß das Vitriolöl die stärkste aller Säuren sei, fährt er fort: E contra, quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus acidis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam aciditatem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitatem lenem, quae fremitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem acidi sub diversa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur accendatur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub aludel posito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali madefactae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum compositum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spiritum volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto sale

Digitized by Google

volatili urinoso denuo concentretur, concrescit cum hoc in tale sal volatile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero illud sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solutum libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphureum acidum in fixum (Schwefelſäure). (Das hier beſchriebene ſchwefligſaure Kali wurde nach ſeinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii, Stahl's Schwefelſalz, genannt.) In ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis (1697) theilte er ſchon die Wahrnehmung mit, daß ein mit ſchwefliger Säure geſättigtes Waſſer im Winter gefriert und geruchlos wird, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahrnehmbar iſt; in ſeiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch ſchweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas verändert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelſäure zuſetzt. — Er unterſchied alſo zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile und fixum; von der erſtern glaubte er, ſie entſtehe aus der letztern, wenn dieſe durch etwas Phlogiſton flüchtig gemacht werde; ſo entſtehe flüchtige Schwefelſäure, wenn man Vitriolſäure aus einer Retorte mit einem Riß deſtillire, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogiſtiſiren können. Nach Stahl ſteht die flüchtige Schwefelſäure zwiſchen dem Schwefel und der Schwefelſäure, ſie iſt eine Verbindung von Schwefelſäure mit wenig Phlogiſton, der Schwefel eine phlogiſtonreichere Verbindung derſelben Beſtandtheile. Deßhalb heißt die ſchweflige Säure bei den Anhängern des Stahl'ſchen Syſtems phlogiſtiſirte Vitriolſäure, und ihre Entſtehung bei dem Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege ſich dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiſton und Schwefelſäure, welche letztere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu ſchwefliger Säure zuſammentrete. Schweflige Säure.

In der Stahl'ſchen Schule wurde ſeitdem die Verſchiedenheit der flüchtigen und fixen Schwefelſäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere Chemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) von der erſtern meint: Spiritus sulphuris, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Anſicht über die Conſtitution der ſchwefligen Säure wurde von allen ſeinen Anhängern getheilt; ſo erklärte dieſe Säure namentlich Cavendiſh 1766 gleichfalls für phlogiſtiſirte Schwefelſäure (vgl. Th. I., S. 232). — Prieſtley ſtellte 1775 die ſchweflige Säure im Gaszuſtande dar. Er

Digitized by Google

Schweflige Säure. nannte dieſe Luftart vitriolic acid air, und conſtatirte ihre Entſtehung aus Schwefelſäure mit verbrennlichen Körpern. Um dieſe Zeit erhielt die ſchweflige Säure bei mehreren Schriftſtellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechſelungen Anlaß geben kann; man nannte ſie nämlich Schwefelſäure, im Gegenſatz zu der eigentlichen Schwefelſäure, welche als Vitriolſäure bezeichnet wurde.

Daß die ſchweflige Säure das Zwiſchenglied zwiſchen Schwefel und Schwefelſäure bildet, wurde auch von den Antiphlogiſtikern anerkannt. Daß der Unterſchied nicht in einem Phlogiſtongehalt der erſtern, ſondern in dem ungleichen Sauerſtoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoiſier 1777.

Unterſchweflige Säure. Stahl ſpricht ſchon in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflöſung des Eiſens in wäſſeriger ſchwefliger Säure zu einer rothgelben Flüſſigkeit, und von der Bildung von Eiſenvitriol aus der letztern. Daß ſich das Eiſen in ſchwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Vauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf dieſe Art entſtehen, wurde noch weſentlich durch Chauſſier's Entdeckung des unterſchwefligſauren Natrons (1799) angeregt, deſſen Bildung dieſer bei der Bereitung von Soda durch Glühen des ſchwefelſauren Natrons mit Kohle wahrnahm. Chauſſier fand noch, daß man daſſelbe Salz aus ſchwefliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus ſchwefligſaurem Natron mit Schwefelwaſſerſtoff erhalten kann, und hielt es für ſchwefelhaltiges hydrothionſaures Natron (hydrosulfure sulfuré de soude). Vauquelin zeigte ſogleich, daß es ſchwefelſaures Natron mit Schwefel verbunden ſei, und entdeckte ſeine Darſtellung durch Kochen des ſchwefligſauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterſchwefligſauren Salze als sulfites sulfurés, ſchwefelhaltige ſchwefligſaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen ſei mit der ſchwefligen Säure nicht Schwefel, ſondern Schwefelwaſſerſtoff verbunden, ohne daß dieſe Meinung jedoch weitere Unterſtützung fand. Die unterſchwefligſauren Salze wurden nach Vauquelin's Anſicht betrachtet, bis Gay-Luſſac 1813 die Anſicht aufſtellte, ſie möchten eine niedrigere Oxydationsſtufe des Schwefels, als die ſchweflige Säure, enthalten, welche erſtere er zuerſt acide persulfureux, ſpäter acide hyposulfureux nannte. Dieſe Anſicht wurde durch Herſchel 1820 beſtätigt.

Digitized by Google

Unterſchwefelſäure.

Die Unterſchwefelſäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunſtein mittelſt ſchwefliger Säure unterſuchen wollte, und ein Salz erhielt, deſſen Säure Baryt nicht fällte. Er vereinigte ſich mit Gay-Luſſac zu einer Unterſuchung, welche die Exiſtenz einer neuen Oxydationsſtufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieſes Körpers gehört der neueſten Zeit an.

Schwefelwaſſerſtoff.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), ſo ſollte man glauben, das Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe ſchon frühe beobachtet worden ſein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher ſich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es iſt möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: ſchweflige Dämpfe, wie ſie ſich bei Schriftſtellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwaſſerſtoff einbegriffen geweſen ſein kann. So ſagt N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darſtellung der Schwefelmilch beſchrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiselle d'argent, parceque la vapeur qui sort du soûlfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derſelben Art meinte vielleicht ſchon Libavius, wenn er in ſeiner Alchymia (1595) ſagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwaſſern Silber ſchwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieſelbe Reaction der Schwefelwaſſer und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerkſam, auch auf den Geruch, der ſich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, ſagt er in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722).

Daß die luftförmige Flüſſigkeit, welche ſich bei der Zerſetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich iſt, entdeckte Meyer in Osnabrück (in ſeinen chemiſchen Verſuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); dieſe Eigenſchaft war auch H. M. Rouelle, welcher ſie in ſeinen Vorleſungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwäſſern (Journal de Médecine, 1774) verſicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft ſchon 1754 wahrgenommen

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff. zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbirt werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefelleberluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften wie ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertatio de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallsolutionen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

Digitized by Google

beſtätigt, welcher 1785 der Pariſer Akademie eine Abhandlung darüber vor- Schwefelwaſſerſtoff.
legte. Nach ihm bildet ſich dieſes Gas aus Schwefelleber durch Säure unter Zerſetzung des Waſſers, deſſen Beſtandtheile einen Theil des bisher mit dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatiſchen Gas, einen andern zu Schwefelſäure machen. Demgemäß erhielt dieſe Luftart, welche bisher nach Scheele als ſtinkende Schwefelluft, meiſt aber als Schwefelleber- oder hepatiſche Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré. Gegen die Annahme einer ſolchen Conſtitution dieſes Gaſes ſprach ſich Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er behauptete, daſſelbe enthalte keinen Waſſerſtoff als weſentlichen Beſtandtheil, wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von Schwefel mit Alkali hielt) dargeſtellt ſei; wohl enthalte das aus Schwefeleiſen entwickelte Gas Waſſerſtoff, aber nur beigemengt. Das hepatiſche Gas ſei Schwefel, welcher durch Wärmeſtoff in Luftform gebracht ſei. Kirwan unterſuchte übrigens die Niederſchläge, welche dieſes Gas in Metallöſungen hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerſt lieferte den Beweis, daß es wirklich ſaure Eigenſchaften hat, im reinen Zuſtande Lackmustinctur röthet, und ſich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Kirwan's Anſicht über die Conſtitution des Schwefelwaſſerſtoffgaſes fand keine Anhänger. — In der chemiſchen Analyſe wurde dieſer Körper jetzt öfter angewandt, zunächſt zur Abſcheidung des Bleies, wie denn Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit geſättigte Waſſer zur Weinprobe empfahlen. — Vollſtändiger wurde dieſer Körper noch 1796 durch Berthollet unterſucht, welcher ſeine Eigenſchaften und Verbindungen genauer beſtimmte, und es als eine wahre, ſauerſtofffreie, Säure hinſtellte.

In die deutſche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwaſſergas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name Hydrothionſäure durch Trommsdorf 1801 eingeführt.

Die ſchwefelreichere Verbindung mit Waſſerſtoff beobachtete zuerſt Waſſerſtoffſchwefel.
Scheele. In ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete er, wenn man zu einer Auflöſung des Schwefels in Alkali viel Säure auf einmal gieße, ſo entſtehe weniger ſtinkende Luft und es bilde ſich ein dünnes Oel, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele meinte, dieſes Oel ſei eine ähnliche Verbindung, wie die ſtinkende Schwefelluft, nur enthalte das erſtere weniger Hitze und Phlogiſton, und ſei deßhalb

Digitized by Google

Waſſerſtoffſchwefel. nicht luftförmig. Zunächſt machte auf dieſe Verbindung wieder Berthollet (1796) aufmerkſam, welcher ſie als soufre hydrogène, im Gegenſatz zu dem hydrogène sulfuré, bezeichnete. Erſt ſpäter wandten andere Chemiker dieſer Subſtanz ihre Unterſuchung zu.

Schwefelkohlenſtoff. In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's giebt dieſer auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine ſtinkende, durch Waſſer nicht abſorbirbare Luft geben, welche er für Schwefelwaſſerſtoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiſton der Kohlen erzeugt glaubte. Es läßt ſich nicht wohl entſcheiden, ob Scheele hier den Dampf des Schwefelkohlenſtoffs wahrgenommen habe. In flüſſigem Zuſtande erhielt dieſen Körper zuerſt Lampadius *) 1796 zufällig, als er Schwefelkies mit Kohlen deſtillirte; doch gelang es ihm nicht, denſelben wieder darzuſtellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite 295 f.) unterſuchten Clément und Déſormes 1802, ob wirklich die Kohle eine hinlängliche Menge von Waſſerſtoff enthalte, daß man in dem Kohlenoxydgas Waſſerſtoff als weſentlichen Beſtandtheil anzunehmen habe; ſie ſtudirten zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen, und erhielten den Schwefelkohlenſtoff auf die Weiſe, wie man auch jetzt noch dieſe Verbindung gewöhnlich darſtellt; auch ſeine Bildung aus Kohle und Schwefelantimon beobachteten ſie. Sie hielten die entſtehende Flüſſigkeit

*) Wilhelm Auguſt Lampadius war 1772 zu Hehlen, einem braunſchweigiſchen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerkunſt und ſtudirte dann daſelbſt Naturwiſſenſchaften. Nach einer Reiſe durch Rußland wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Profeſſor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er beſonders für die wiſſenſchaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er ſtarb 1844. Von ſeinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die Chemie haben Bezug: »Kurze Darſtellung der Theorien über das Feuer« (1793), »Beiträge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804), »Syſtematiſche chemiſche Darſtellung der einfachen Naturkörper u. ſ. w.« (1806), »Grundriß der Elektrochemie« (1817), »Handbuch der chemiſchen Analyſe der Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der techniſchen Chemie« (1815), »Experimente der techniſchen Chemie« (1815), »Handbuch der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801—1810, neue Auflage 1817—1818, Supplemente dazu 1818—1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde« (1817) »Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere kleinere Schriften.

Digitized by Google

ratur weggeht; er irrte, indem er den Rückſtand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden geweſen ſei. Daß darin noch Natron enthalten ſei, entdeckte Prouſt 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinſalz (kohlenſ. Ammoniak) unterſchieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, inſofern es aus dem Menſchen ſtammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmus als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmus entgegengeſetzt wurde. Phosphorſ. Natronammoniak u. phosphorſ. Natron.

Das nach dem Auskryſtalliſiren des ammoniakaliſchen Harnſalzes aus dem Urin anſchießende phosphorſaure Natron nahm zuerſt Hellot 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beſchrieb es Haupt in ſeiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erſtern Salze beſonders nach ſeiner Eigenſchaft unterſchieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlſalz bezeichnet (ſeltener, nach Marggraf, als zweites ſchmelzbares Harnſalz). Pott hielt es in ſeiner Abhandlung von dem Urinſalz (1757) für eine Art Glauberſalz. Daß in ihm Natron enthalten ſei, zeigte Prouſt 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorſäure, ſondern er erklärte 1781 den Körper, der ſich durch Behandeln des Perlſalzes mit Säuren und Weingeiſt (ſog. ſaures phosphorſaures Natron) daraus abſcheiden laſſe, für eine eigenthümliche Subſtanz, welche in dem ammoniakaliſchen Harnſalze mit Phosphorſäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlſalze nur mit Natron verbunden ſei. Dieſe vermeintlich eigenthümliche Subſtanz benannte Bergman als Perlſäure; Klaproth und Scheele zeigten 1785, daß ſie ſaures phosphorſaures Natron ſei. — Das gewöhnliche phosphorſaure Natron wurde durch Vereinigung ſeiner Beſtandtheile häufiger dargeſtellt, nachdem es der Engländer Pearſon 1787 in den Arzneiſchatz eingeführt hatte.

Die Darſtellung von Phosphormetallen verſuchte zuerſt Marggraf (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er ſo nur die Verbindungen deſſelben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorſäure und Kohle ſtellte B. Pelletier (ſeit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorſaurem Kalk gemengt, erhielt zuerſt Smithſon Tennant 1791 bei ſeinen Verſuchen über die Zerlegung der Kohlenſäure, Phosphormetalle.

Digitized by Google

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlensauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen. Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (σελήνη, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Oxydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.

Digitized by Google

Boron und Verbindungen desselben.

Es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits mit dem Borax bekannt waren; was sie als Chrysocolla benannten, war sicher kein Borax, wie Einige seit Agricola darauf hin annahmen, daß jene Substanz zum Löthen angewandt wurde, sondern die Chrysocolla der Alten war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorsaures Salz aus dem Urin. — Das Wort Borax findet sich zuerst in den lateinischen Uebersetzungen der Geber'schen Schriften; es soll von dem arabischen Worte borak, weiß, abstammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach geschrieben. Ob dieser Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt so benannte Substanz bezeichnete, ist schwer zu entscheiden; Geber setzt seinen Borax oft zu schmelzenden Substanzen und betrachtet ihn als ebenso wirkend, wie Glas; ich kenne keine Stelle in seinen Schriften, welche deutlich über die Natur der gemeinten Substanz entscheiden ließe. Hinsichtlich der Zubereitung derselben sagt er in seinem Buch de investigatione magisterii nur: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent praeparatione. Bei anderen arabischen Schriftstellern, Avicenna z. B., bedeutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für ein unreines mineralisches Laugensalz gehalten. Borax.

So unklar ist die Geschichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei den abendländischen Chemikern wird lange nichts Bestimmtes über ihn gemeldet. Ich kann mich nicht entsinnen, etwas Deutliches über ihn bei den Alchemisten des 13. und 14. Jahrhunderts gelesen zu haben; bei Raymund Lull und bei Roger Baco findet sich manchmal der Name, aber ohne weitere Angabe der Eigenschaften (so werden bei dem Ersteren in dem theoretischen Theil seines Testaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Digitized by Google

Borax. mina, sales et baurax zusammengestellt, und der Letztere giebt in seinem speculum alchymiae über omnia genera magnesiarum, marchasitarum, tutiarum, atramentorum seu vitriolorum, aluminum, baurach, salium et aliorum multorum ein allgemeines Urtheil ab). Aus dem 15. Jahrhundert schreibt Basilius Valentinus in seinem Triumphwagen des Antimonii mehrmals vor, bei der Bereitung gewisser Präparate »Venedischen Borras« anzuwenden, ohne jedoch auf eine genauere Besprechung dieser Substanz einzugehen. Höfer hat aus einem Manuscript aus demselben Jahrhundert, welches eine Schrift von Paul von Canotanto enthält (Theoria ultra estimationem peroptima ad cognitionem totius alkimiae veritatis) eine Stelle mitgetheilt, wo der Borax als Mittel zum Löthen angeführt wird: Borax, cujus usus est necessarius ad incinerationem corporum et ad bonam et intimam unionem metallorum. Sunt autem ejus species plures; quia quaedam est nigri coloris aurificibus valet. Im 16. Jahrhundert spricht Agricola vom Borax, aber auch noch sehr undeutlich, und alle seine Angaben durch stete Beziehung auf die Chrysocolla der Alten (welche

Frühere Ansichten über seine Bereitung. er für identisch mit dem Borax hält) verwirrend. — Libavius nennt in seiner Alchymia (1595) jedes Salz Borax, was zum Löthen dienen kann. Unter dem Abschnitte Compositiones boracis sagt er: Aurifabrorum ingenia ad ferruminandum aurum, argentumve, varias invenerunt chrysocollas, quas boraces appellant. — Huc tales compositiones referri possunt: Alumen et sal petrae solvuntur aqua, solutiones commiscentur et coagulantur. Coagulo adduntur liquores oleosi. Vel: Amylum, mastix, euphorbium coquuntur una ad spissitudinem ex vino. Digeruntur in fimo ad massam. Aehnliche Zusammensetzungen giebt er noch mehrere an. Von dem eigentlichen Borax sagt er später, nachdem er der Bildung von Krystallen aus Schwefelsäure und Ammoniak (vergl. Seite 250) erwähnt hat: affinis his crystallis est borax; bespricht aber auch nicht die Natur desselben, sondern giebt nur nochmals Vorschriften, ihn künstlich darzustellen. Er wird nach ihm ex nitro nativo scissili duro, vel etiam ex cinereo gleboso bereitet. Fit ex alumine rupeo et sale ammonio in sero lactis solutis, depuratis summopere, et conglaciatis, giebt er genauer an. Aliter fit ex nitro Alexandrino, vel nitro vulgari soluto aqua minerali vitriolata, ita ut coletur, coquatur ad medias, et coaguletur in glaciem crystallinam. — — Borax Venetianus: Lactis vaccini destillati libras duas, mellis despumati trien-

Digitized by Google

tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calce testarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensem. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigido in tessellas sinunt. Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Markte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift El arte de los metales etc. (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und Cl. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Cnoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause. Ansichten über seine Constitution.

Digitized by Google

Borax. Was ſeine Beſtandtheile ſeien, wußte man nicht. Becher meinte in ſeiner
Anſichten über ſeine Conſtitution. Physica subterranea (1669), Borax werde gebildet, wenn die Univerſalſäure (vergl. Seite 13) mit einer ſchmelzbaren Erde zuſammentreffe. Aus ſeinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien ſchloß N. Lemery 1703, er müſſe ein sel salé ſein. Den mineraliſchen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne ſich über die Conſtitution deſſelben klar zu werden: ebenſo Boerhave 1732. L. Lemery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugenſalz, weil ſeine Auflöſung die Metallſolutionen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugenſalzen unterſcheide ſich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrauſe. Dieſer Meinung war auch Cl. J. Geoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erſt 1747, nachdem Boraxſäure und Natron ſchon längere Zeit in dem Borax nachgewieſen waren, ſtellte man richtigere Anſichten über ſeine Conſtitution auf.

Boraxſäure. Die Darſtellung der Boraxſäure wurde zum erſten Male in beſtimmter Weiſe durch Homberg beſchrieben. Schon Becher ſpricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu ſeiner Physica subterranea von einem flüchtigen Salze, welches ſich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerfloſſenem Kali oder Borax darſtellen laſſe, aber ſo kurz und unbeſtimmt, daß man die Entdeckung der Boraxſäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariſer Memoiren für 1702 einen Aufſatz mit, wo er über das Salz als chemiſches Princip im Allgemeinen, ſehr unklar, handelt; hier beſchreibt er nun auch einen Verſuch, welcher als Beiſpiel einer Verflüchtigung fixer Laugenſalze dienen ſoll, und ſchreibt vor, Vitriollöſung mit Borax ſtark zu erhitzen; es ſublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Waſſerdämpfen ſublimirende Boraxſäure als aus dem Vitriol entſtehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativſalz, bezeichnet. Stahl in ſeiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. Lemery in den Pariſer Memoiren (1728) zeigten, daß dieſer Körper aus dem Borax auch mittelſt anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; Lemery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Beſtandtheil des Borax, ſondern meinte, in dem Sedativſalze ſei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxſäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge ſie durch Kryſtalli-

Digitized by Google

ſation darzuſtellen, lehrte Cl. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelſäure ſtellte er außerdem aus dem Borax Glauberſalz dar (daß dieſes ſo bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in ſeiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Meuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Anſichten über die Conſtitution des Borax ſind ſehr unklar; bald ſcheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativſalz als aus Borax und der angewandten Mineralſäure zuſammengeſetzt, das erhaltene Glauberſalz aber als im Borax präexiſtirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralſäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein ſublimirbares und ein fixes, und aus der Glauberſalzbildung folge, daß der Borax dieſelbe Erde (Baſis), wie das Kochſalz, enthalten müſſe. Er entdeckte auch, daß das Sedativſalz dem brennenden Weingeiſt eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Anſicht über das Sedativſalz, wie ſie von L. Lemery ausgeſprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax ſchrieb. Borarſäure.

Richtigere Reſultate über die Conſtitution des Borax erhielt endlich Baron *), welcher zwei Abhandlungen über dieſen Gegenſtand 1747 und 1748 der Pariſer Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativſalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu ſeiner Bereitung genommen ſei, ſchloß er, daß in die Zuſammenſetzung deſſelben nichts von der angewandten Säure eingehe, ſondern daß das Sedativſalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, ſei. Er lehrte den Borax durch Verbindung ſeiner Beſtandtheile darſtellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativſalz an ſich nicht flüchtig ſei, ſondern nur durch die Beihülfe von Waſſerdämpfen ſublimire. Das Sedativſalz ſelbſt betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Subſtanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochſalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, dieſe Eigenſchaft deute auf einen Gehalt des Sedativſalzes an Vitriolſäure hin, und in dieſer Beziehung ſtellte Bourdelin 1753 Verſuche an, ohne jedoch zu einem Reſultate über die Zuſammenſetzung des Sedativſalzes zu kommen.

*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete ſich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erſtern Wiſſenſchaft. 1752 trat er der Akademie der Wiſſenſchaften zu; ſeine Unterſuchungen ſind nicht zahlreich. Er ſtarb 1768; an ſeine Stelle rückte Lavoiſier in die Akademie ein.

Digitized by Google

Boraxſäure. Gegen Baron's Anſicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtigen Meinung bei, das Sedativſalz ſei in dem Borax nicht fertig gebildet enthalten Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als weſentliche Beſtandtheile auch Kupfer, Arſenik und eine verglasbare Erde. Ihn beſtritt Baumé; aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zuſammenſetzung des Borax aus Sedativſalz und Natron anerkannte, ſo blieben doch immer noch viele Zweifel über die Natur des erſtern. Daß dieſes ſtets ſauer ſei, hatte Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm ſei Salzſäure enthalten. Andere glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolſäure in ihm, Sage meinte, es enthalte Phosphorſäure, und ſo wurden noch viele unbewieſene und verſchiedene Hypotheſen aufgeſtellt.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogiſtiſche Syſtem wurde dieſer Unſicherheit inſofern geſteuert, als man das Sedativſalz jetzt, unter dem Namen der Boraxſäure, als Säure anerkannte, in welcher der Analogie nach Sauerſtoff enthalten ſei, mit einem noch unbekannten Körper verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenſtoff nachweiſen zu können,

Boron. ohne daß man jedoch an dieſes Reſultat glaubte. Gay-Luſſac und Thénard zerlegten zuerſt (1808) die Boraxſäure und ſtellten ihr Radical, das Boron, dar; faſt zu gleicher Zeit machte H. Davy dieſelbe Entdeckung. Der Sauerſtoffgehalt der Boraxſäure, welcher bis dahin ſehr verſchieden beſtimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius feſtgeſtellt.

Die Boraxſäure entdeckte in dem Lagone di Monte rotondo in Toscana (1777) H. F Höfer, Director der Hofapotheke in Florenz. — Im Mineralreiche fand die Boraxſäure zuerſt Weſtrumb (1788) bei der Unterſuchung des von Laſius kurz vorher (1787) aufgefundenen ſogenannten cubiſchen Quarzes (Boracits).

Digitized by Google

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor. Kochsalz.

Das Kochsalz ist seit den ältesten Zeiten bekannt, doch findet sich eine genauere Beschreibung erst bei den Griechen und den Römern zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des Steinsalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Untersuchung mitgetheilt, ob das sal ammoniacum der Alten unser Salmiak war (Seite 237). Das aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung sich absetzende Salz wird von Dioskorides als ἁλὸς ἄχνη, Salzschaum, unterschieden. Beachtet war schon zu jener Zeit, daß das Zerknistern im Feuer, welches das gewöhnliche Kochsalz zeigt, nicht bei jedem Salze stattfindet, daß einiges Salz, welches im Feuer nicht verknistert, bei seiner Auflösung in Wasser kleine Explosionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht hervorgeht, ob die Alten diese Kennzeichen bereits zur Unterscheidung des durch Sieden erhaltenen und des natürlich in Massen vorkommenden Kochsalzes anwandten (in igne nec crepitat nec exsilit Tragasaeus [sal, aus Tragasa in Albanien], neque Acanthius [von Akanthus in Macedonien] ab oppido appellatus; nec ullius spuma, aut ramentum, aut tenuis. Agrigentinus [aus Sicilien], ignium patiens, ex aqua exsilit, drückt sich Plinius aus). — Ueber die Gewinnung des Kochsalzes bei den Alten ist hier nicht weitläufiger zu handeln, da dieses mehr der Geschichte der Technologie zukommt.

Das Kochsalz zum chemischen Gebrauche zu reinigen, versuchte zuerst Geber im 8. Jahrhundert. Sein liber investigationis magisterii enthält die Vorschrift: Sal commune comburatur; combustum in aqua communi vel aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, distillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo plumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem et noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.

Digitized by Google

Kochsalz. Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden krystallisiren kann, entdeckte Lowitz *) 1793.

Was die Erkenntniß der Constitution des Kochsalzes anbetrifft, so verweise ich hier auf die Geschichte der Salze im Allgemeinen, welche sich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anschließt, und die ich zu Anfange dieses Theils gegeben habe (vrgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenso schon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Basis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher besprechen; hier ist zunächst zu untersuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darstellen lernte.

Salzsäure. In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß schon die Alten die Cämentation des silberhaltigen Goldes durch Erhitzen desselben mit Kochsalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Mischung durch die Entwicklung von Salzsäure wirkt. — Die arabischen Alchemisten kannten bereits die Salzsäure in ihrer Mischung mit Salpetersäure, das Königswasser, wie weiter unten ausführlicher zu belegen ist, aber der reineren wässrigen Salzsäure wird zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeist nennt, bedeutet zwar nicht immer diese Säure, sondern manchmal wird darunter das hypothetische Element Salz im reineren Zustande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, ist unzweifelhaft Salzsäure. Er verspricht mehrmals, die Bereitung dieses Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweisung bei ihm finden könnte; am deutlichsten ist eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er sagt: »Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und distillir per latus ein Wasser davon«, aber dieses Wasser heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, sondern aqua caustica. — Bei Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verschiedenen Anweisungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Substanzen, als die Salzsäure, begriffen zu haben scheint) auch schon der Austreibung mittelst Thon gedacht; in seiner Alchymia (1595) sagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

Bereitung.

*) Tobias Lowitz, russischer Hofrath, Oberapotheker und Professor der Chemie zu Petersburg, starb 1804.

Digitized by Google

men igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris accrevit, abstrahunt, lateres destillant. Salzsäure. Bereitung.

Basilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflösende Kraft der so erhaltenen Flüssigkeit gut gekannt, der Letztere hatte sie deßhalb auch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definirte, gerechnet. Die Salzsäure scheint indeß doch weniger dargestellt worden zu sein, als die anderen damals bekannten Mineralsäuren; wenigstens behauptet Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), sie sei am theuersten unter allen Säuren, und am schwersten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etliche haben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrucknet und per retortam zu einem spiritu getrieben; Etliche haben das Salz mit bolo, Etliche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermischet, und also distilliret«. Er lehrte die Salzsäure aus Kochsalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, versicherte aber auch, er könne den Salzgeist ohne diese Zusätze machen, ohne daß er indeß sich deutlich über diese neue Methode ausspricht. Sie hat in der Destillation des Salzes mit Vitriolöl bestanden, da die auf diese Art gewonnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und namentlich Boerhave (1732) ganz bestimmt von dieser Darstellungsweise sagt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae imprimis debetur unice. — Am stärksten aber erhielt Glauber die Salzsäure, indem er wässeriges Chlorzink mit Sand mischte und stark erhitzte.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Säure hebt Glauber, neben vielen Uebertreibungen *), hervor, daß sie alle Metalle, mit Ausnahme des Silbers, lösen könne (das Gold, wie er später bemerkt, nur verkalkt); daß auch Blei darin unlöslich sei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwischen salzsäure- und silberhaltigen Lösungen machte Boyle aufmerksam. Eigenschaften.

Die Namen Salzsäure oder Salzgeist übertrugen sich in alle Spra- Benennung.

*) Das Interesse für eine Substanz, welche er zuerst in größerer Menge bereiten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche ist sein« (des Salzgeistes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speisen damit können zugericht und bereitet werden, viel besser und wohlgeschmackter, als mit Essig und anderen Säurigkeiten. Und dienet insonderheit dieser Spiritus in solchen Ländern, da kein guter Weinessig zu bekommen ist. Auch kann man solchen anstatt eines agrestis oder unzeitigen Traubensaftes gebrauchen, wie auch

Digitized by Google

Salzsäure. chen; aus der Bezeichnung Meersalzsäure machten die Franzosen zuletzt die acide marin. In der antiphlogistischen Nomenclatur wurde 1787 der Name acide muriatique eingeführt, von dem lateinischen muria, Salz oder Salzlake (nach Plinius eine unreinere Art von Kochsalz, wie sie in Spanien bereitet wurde). Der Ursprung der anderen für die Salzsäure gebräuchlichen Namen wird sich aus der unten folgenden Geschichte der Ansichten über ihre Constitution ergeben.

Salzsaures Gas. Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzsäure stets Wasser zugegen sein müsse, damit man sie flüssig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, mit starker Schwefelsäure heftig schäumen und rauchen. Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Vitriolöl in seinem (mit Wasser gesperrten) pneumatischen Apparat im Anfang Luft (atmosphärische aus dem Apparat) entwickelt, späterhin aber um so mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Wasser verschluckt worden sei. Cavendish erhielt bei seinen Versuchen über Wasserstoff (1766), als er Kupfer in starker Salzsäure unter Anwendung von Hitze lösen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Wasser sogleich verschwand, die er aber nicht genauer untersuchte. Endlich sammelte das salzsaure Gas zuerst in dem Quecksilberapparat Priestley, und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen Observations on different kinds of air (1772); er nannte es marin acid air.

Königswasser. Aelter als die Kenntniß der Salzsäure ist die der Salpetersalzsäure, deren Geschichte hier eingeschaltet werden mag. Schon Geber lehrt in

an Platz eines Limonienfasts; kostet auch viel weniger, wenn er auf meine Weise durch's offne Feuer getrieben wird, als ein gemeiner Essig- oder Limonienfast, und verdirbet nicht, gleich als solche ausgepreßte Säfte, sondern hält sich unveränderlich und wird je länger je besser. Mit Zucker vermischt, giebt er eine annehmliche Salze auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Früchte damit einmachen, und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Rosinen oder getrocknete Weintrauben darein legt, so schwellen sie wiederum auf, und werden so groß, als sie vor der Vertrocknung waren (doch muß man ein wenig gemein Wasser beigießen, sonst werden die Trauben zu sauer); sind anmüthig in Krankheiten, den Magen damit zu erfrischen, auch Fleisch und Fischspeisen damit abzustoffen. Insonderheit denen dienstlich, welche gern saure Speise essen, denn alles, so damit zugericht wird, als junge Hühner, Tauben, Kalbfleisch und dergleichen, viel lieblicher schmeckt, als mit Essig gethan.« —— »Durch Hülf des Spiritus Salis kann mit Honig oder Zucker ein guter Getrank gemacht werden, dem Weine nicht ungleich« u.s.w.

Digitized by Google

seiner Schrift de inventione veritatis die Bereitung der letztern; nachdem er die oben (Seite 225) mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung der Salpetersäure gegeben hat, fährt er hier fort: fit autem aqua dissolutiva multo acutior, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit solem, sulphur et argentum. Wie Geber zu der letztern falschen Angabe kommt, daß das Silber im Königswasser löslich sei, darüber giebt sein Buch keine Auskunft. Auf dieselbe Weise bereitete Raymund Lull das Königswasser, welches bei ihm aqua salis armoniaci et salis nitri heißt; ebenso Albertus Magnus, bei welchem die Salpetersäure und das Königswasser als aqua prima und aqua secunda unterschieden werden. Odomar, dessen Practica artis in der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, lehrt darin Königswasser durch Destillation von Vitriol mit Salpeter und Kochsalz bereiten; diese Säure heißt bei ihm aqua calcinationis omnium metallorum. Die Bezeichnung Königswasser findet sich in dem 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus; in dem 4. Buch seines letzten Testaments sagt er z. B.: »Nimm ein gut aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, daß du nehmest ein Pfund gut stark Scheidwasser, und solvirest darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark aquam Regis«. Basilius bereitete auch das Scheidewasser durch Mischung von Salpeter- und Salzsäure; in der eben erwähnten Schrift sagt er: »Du sollst aber wissen, daß der Geist des gemeinen salis eben dasselbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieses Salzgeistes drei Theile genommen werden, und darzu gemischt spiritus salis nitri ein Theil, so hast du ein Wasser, das stärkere Kraft hat, als das gemeldete Salarmoniacwasser«. Glauber bereitete das Königswasser durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz, oder auch, indem er zu Salzsäure Salpeter setzte. — Dies sind die ersten Angaben über die verschiedenen Methoden, Königswasser darzustellen; der Name selbst wurde gegeben mit Rücksicht darauf, daß diese Säure allein den König der Metalle, das Gold, lösen könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Revision der Chemie durch die antiphlogistische Theorie galt das Königswasser als eine in gewisser Hinsicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Bergman eine eigene Verwandtschaftstabelle aufstellte. Königswasser.

Daß das Königswasser ein eigenthümliches Gas exhalirt, war schon früh beobachtet worden. Van Helmont schon nahm dieses wahr, und Chlor.

Digitized by Google

Chlor. sagt in der Abhandlung de flatibus, welche sein Ortus medicinae enthält: Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur. Dieser flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt schon von Früheren einigemal wahrgenommen zu sein scheint, ohne daß aber die Versuche darüber fortgesetzt wurden. Man hat die Ansicht ausgesprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in seinen Furnis novis philosophicis (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzsäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeist »als ein lauter Fewer« über, und löse alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß er mit dem Galmei den Braunstein verwechselt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Processen ihm dieses gelungen sei, wird aus dem wahrscheinlich, was unten bei der Geschichte des chlorsauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle versichert in der Abhandlung de infido experimentorum successu, welche seine Tentamina quaedam physiologica (1661) enthalten, man könne die Salzsäure so zubereiten, daß sie für sich das Gold angreife: fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perrumpat.

Zuerst lenkte Scheele die Aufmerksamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beschrieb es in seiner großen und an Entdeckungen so reichen Abhandlung über den Braunstein (1774). Bei der Digestion desselben mit Salzsäure bemerkte er einen Geruch nach Königswasser; um die Ursache davon aufzufinden, fing er das sich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte dasselbe durch Reagentien. Er fand, daß dieses Gas, auf dessen gelbe Farbe er aufmerksam machte, die Pflanzenfarben so zerstört, daß sie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergestellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzsublimat wird; daß alle Metalle, selbst Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin ersticken und die Flamme erlischt u. s. w.

Scheele unterschied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen sind, als dephlogistisirte Salzsäure. — Daß dieser Körper als permanentes Gas zu betrachten sei, wurde bestritten, nachdem B. Pelletier 1785 und W. J. G. Karsten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß sich bei der Kälte aus ihm gelbe Krystalle absetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man diese Krystalle für festes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß sie sich aus

Digitized by Google

reinem trocknen Chlor nicht bilden, und daß sie Wasser enthalten. Faraday bestimmte 1823 ihre quantitative Zusammensetzung, und untersuchte, durch Davy angeregt, ihre Zersetzung durch die Wärme in verschlossenen Gefäßen, wobei er das Chlor condensirt erhielt. Chlor.

Die erste Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) sich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemischen Annalen 1786. Die Feuererscheinung, welche Wismuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte Westrumb 1789; er nannte das Chlor deßhalb zündendes Salzgas.

Die bleichende Eigenschaft des Chlors, welche Scheele entdeckt hatte, benutzte zuerst Berthollet für die technische Anwendung. Bei seinen Untersuchungen über jenen Körper (1785) versuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwasser zu diesem Zweck an, später, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaschenlauge, um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerst durch Macgregor in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald statt der Potaschenlösung Erden an, um das Chlor absorbiren zu lassen; C. Tennant zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darstellung von Bleichflüssigkeit. Anwendung zum Bleichen.

Ehe wir die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Salzsäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erste Verbindung des Chlors mit einem schweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorsilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Cämentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweisen absehen), war die mit Quecksilber durch Geber; er stellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochsalz und Vitriol. Ebenso bereitete Basilius Valentinus denselben; das Chlorantimon stellte er zuerst dar durch Destillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzsäure (daß diese die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Quecksilbersublimat. Die Einwirkung dieses Sublimats auf Zinn untersuchte später Libavius, und entdeckte das Zinnchlorid; seine Einwirkung Chlormetalle.

Digitized by Google

Chlormetalle. auf Kupfer Boyle, welcher so das Kupferchlorür erhielt. Nach der ältesten Methode, durch Destillation eines Metalls oder einer passenden Verbindung von ihm mit Vitriol und Salz, stellte Glauber das Chlorarsenik und Chlorzink dar. Durch Präcipitation aus Lösungen wurde das Chlorsilber schon im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Croll, das Chlorblei durch Glauber dargestellt.

So wurden die älteren Methoden zur Bereitung der Chlormetalle in die Chemie eingeführt. Diese Verbindungen erhielten je nach ihrer Consistenz verschiedene Namen; schon im 17. Jahrhundert wurden die festeren als Hornmetalle, die weicheren als Metallbutter oder Metallöle unterschieden. — Ueber ihre Bestandtheile herrschten im 16. und 17. Jahrhundert sehr irrige Ansichten; zwar hatte schon Basilius Valentinus über die des Quecksilbersublimats ausgesagt: »Der ☿ führet die quintam essentiam spiritus salis in der Sublimation mit auf«, aber später nahm man an, die vermittelst Sublimat bereiteten Chlormetalle enthalten Quecksilber als wesentlichen Bestandtheil, was Glauber, zunächst an dem Chlorantimon, widerlegte. Von da an galten die Chlormetalle als Verbindungen von Salzsäure mit Metallen, später als Verbindungen derselben mit Metalloxyden; diese Ansichten über die Metallsalze wurden schon oben bei der Geschichte der letzteren, S. 77 ff., ausführlicher besprochen. Eine neue Wendung nahm die Discussion über ihre Constitution bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit über das Verhältniß der Salzsäure zum Chlor, über die Natur der Chlorverbindungen überhaupt angestellt wurden. Die Entwicklung der theoretischen Ansichten über diese Verbindungen ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen. Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten; er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen; von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

Aeltere Ansichten über die Salzsäure.

Digitized by Google

wurde demnach von den letzten Phlogistikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

Scheele's Ansichten über Chlor und Salzsäure.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele seine Untersuchung des Braunsteins und die Entdeckung des Chlors, dessen Verhältniß zu der Salzsäure er in folgender Weise bestimmte. Er wußte, daß der Braunstein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalke, wenn sie in den reguliniſchen Zustand übergehen; diese Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogistisirung. Der Braunstein phlogistisirt sich zum Beispiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiston tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen sollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerstoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein erleidet dieser dieselbe Veränderung; das Phlogiston, welches ihm hier zutritt, kann nur aus ~~aus~~ der Salzsäure kommen, und diese, wenn sie ihr Phlogiston an den Braunstein abgegeben hat, erscheint als Chlor. Scheele glaubte so den Beweis geführt zu haben, daß die Salzsäure Phlogiston enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogistisirte Salzsäure.

Lavoisier's Ansichten über die Salzsäure.

Bald nach dieser Zeit suchte Lavoisier nachzuweisen, daß alle Säuren Sauerstoff enthalten. Für die Salzsäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzsäure bestehe aus Sauerstoff und einem unbekannten Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte.

Berthollet's Ansicht über das Chlor.

Diese Ansicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzsäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer festgestellt. Ermittelt war jetzt, daß der Braunstein Sauerstoff abgiebt, um in den Zustand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten ist. Berthollet fand zudem, daß Chlorwasser dem Lichte ausgesetzt Sauerstoffgas entwickelt, und daß Salzsäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in seine Bestandtheile, Sauerstoff und Salzsäure, zerlegt, und diese Bestandtheile seien nur durch eine sehr schwache Affinität zusammengehalten; das Chlor sei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzsäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte.

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

Hierbei blieb immer noch unentschieden, welcher Art das Radical der Salzsäure sei, und in dieser Beziehung wurden mancherlei Ansichten ausgesprochen. So behauptete Girtanner 1795, es bestehe aus Wasserstoff und Sauerstoff (welche Ansicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani

Digitized by Google

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Berthollet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglühter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektricität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Queckſilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Oxydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß [redacted] Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Berthollet 1806. Den vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersetzten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte; sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetriebene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Digitized by Google

Waſſers ſich hiernach gerade hinlänglich groß herausſtellt, um ſo viel Metall zu Oxyd zu machen, als nöthig iſt, um die in jener Menge ſalzſauren Gaſes enthaltene waſſerfreie Säure zu neutraliſiren.

Berichtigung der Anſichten über die Salzſäure und das Chlor durch Gay-Luſſac u. Thénard.

Bei der Fortſetzung dieſer Verſuche ermittelten ſie bald den vermeintlichen Waſſergehalt des ſalzſauren Gaſes noch in anderer Weiſe, durch Beſtimmung, wieviel Waſſerſtoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß ſie das in dem Gaſe enthaltene Waſſer zerſetzen) entwickelt wird. Sie beſtimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß ſich ein beſtimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Waſſerſtoff zu Salzſäure vereinigt, ohne daß ſich dabei Waſſer abſetzt (bei dieſen Verſuchen entdeckten ſie, daß ſich Chlor und Waſſerſtoff im Sonnenlichte unter Detonation zu ſalzſaurem Gaſe vereinigen). Die Anſicht, welche ſie hiernach über das ſalzſaure Gas und das Chlor aufſtellten, war folgende: die Salzſäure kann nicht in waſſerfreiem Zuſtande beſtehen, ſondern nur als Hydrat, und dieſes iſt das ſalzſaure Gas; das Chlor (welches ſie auch noch als oxydirte Salzſäure bezeichneten) iſt eine Verbindung von Sauerſtoff mit hypothetiſcher waſſerfreier Salzſäure; in dem Chlor iſt mit dieſer Salzſäure ſo viel Sauerſtoff vereinigt, als in dem Waſſer enthalten iſt, durch deſſen Zutritt die hypothetiſch trockne Salzſäure zu ſalzſaurem Gaſe wird. Es geht alſo das ſalzſaure Gas in Chlor über, indem es ſeinen Waſſerſtoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Waſſerſtoff, indem ein Theil ſeines Sauerſtoffs dadurch zu Waſſer wird, zu ſalzſaurem Gaſe oder Salzſäurehydrat.

Gay-Luſſac und Thénard bemühten ſich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerſtoffgehalt direct nachzuweiſen; kein Reductionsmittel zerſetzte es, wenn es nicht Waſſerſtoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten ſie es, ohne Zerſetzung zu erhalten, ſobald nur jene frei von Waſſerſtoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzſäure angeſehen hatte, mit welcher Sauerſtoff nur loſe vereinigt ſei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigſten, durch die ſtärkſte Affinität zuſammengehaltenen, Verbindungen von hypothetiſch trockner Salzſäure und Sauerſtoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerſtoffgehalt angezeigt, inſofern es mit den Metallen ſogenannte ſalzſaure Salze bildet, in welchen man Oxyde mit Gewißheit vorausſetzte. Aber dieſe Salze ſelbſt konnten ſie nicht zerſetzen, keinen Körper aus ihnen darſtellen, der nachweisbar Sauerſtoff enthält, wenn ſie nicht bei dem Verſuche zur Zerſetzung Waſſer hinzutreten ließen; Kochſalz (welches

Digitized by Google

Berichtigung der Anſichten über die Salzſäure und das Chlor durch Gay-Luſſac u. Thénard.

als ſalzſaures Natron betrachtet wurde) zerſetzte ſich nicht bei dem Glühen mit Kieſelerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Luſſac und Thénard ſprachen damals zuerſt aus, daß ſich alle dieſe Erſcheinungen auch erklären laſſen, wenn man das Chlor für einen chemiſch einfachen Körper halte, allein die Hypotheſe, es ſei oxydirte waſſerfreie Salzſäure, gebe eine noch beſſere Erklärung ab. Dieſe letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoiſier dieſen Gegenſtand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Oxyden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Unterſuchungen erhielt, war die, daß jetzt das ſalzſaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelſäure- oder Salpeterſäurehydrat vergleichbar, anzuſehen war.

Aufſtellung der chloriſtiſchen Theorie durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Unterſuchungen über das ſalzſaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieſes Gas Waſſerſtoff erhalten, er hatte ſich vergeblich bemüht, ſogenannte trockne ſalzſaure Salze zu zerlegen, ohne daß Waſſer mit zugegen war; auch er ſchloß damals, daß das ſalzſaure Gas chemiſch gebundenes Waſſer enthalte, ohne aber die Menge deſſelben ſo genau zu beſtimmen, als es die franzöſiſchen Chemiker gethan hatten.

Andere Anſichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorleſung. Er berichtete hier zuerſt über die Verſuche, Sauerſtoff in dem Chlor direct nachzuweiſen, welche alle ein negatives Reſultat ergeben hatten; er hielt es ſomit für wahrſcheinlicher, anzunehmen, das Chlor ſei ein dem Sauerſtoff ähnlicher Körper, welcher durch ſeine Verbindung mit Waſſerſtoff zu Salzſäure werde, und in dem ſalzſauren Gaſe ſei kein chemiſch gebundenes Waſſer enthalten. Davy nannte die letztere Hypotheſe, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'ſche, und in der That ſtimmt ſie mit Scheele's Anſicht (daß das Chlor dephlogiſtiſirte Salzſäure ſei) überein, wenn man Phlogiſton durch Waſſerſtoff überſetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identiſch hielt, wohl aber glaubte, in dem Waſſerſtoff ſei viel Phlogiſton enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) geſehen. — In einer Vorleſung im November 1810 führte Davy ſeine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypotheſe über das Chlor und die Salzſäure die Exiſtenz vieler Körper vorausſetzt, welche nicht dargeſtellt ſind, daß nach ihr viele Subſtanzen Beſtandtheile enthalten, welche ſich nicht nachweiſen laſſen, während die Anſicht, das Chlor ſei ein einfacher

Digitized by Google

Körper, nur der Ausdruck der Thatſachen ſei. Er betrachtete alſo von jetzt an die Salzſäure als eine waſſerfreie Verbindung von Waſſerſtoff und Chlor, die ſogenannten ſalzſauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzſäure, ſchlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von χλωρός, grüngelb) vor, welche Gay-Luſſac 1813 zu Chlore abkürzte.

Vertheidigung der antichloriſtiſchen Theorie.

Dieſe Betrachtungsweiſe (welche man ſpäter als die chloriſtiſche von der ältern als der antichloriſtiſchen unterſchied) wurde von vielen Chemikern ohne Discuſſion oder doch nach ſehr kurzem Widerſtande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenſo Gay-Luſſac und Thénard (zu derſelben Zeit, in ihren Recherches physico-chimiques) erklärten ſich noch für die ältere Hypotheſe, daß in den ſogenannten ſalzſauren Salzen das Metall im oxydirten Zuſtande vorhanden ſei, daß das ſalzſaure Gas Waſſer enthalte und die hypothetiſch waſſerfreie Salzſäure und das Chlor Sauerſtoff; aber ſchon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) ſchloſſen ſich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweiſe an. Die eifrigſten Opponenten gegen dieſe waren Dr. John Murray zu Edinburg (ſtarb 1820) und Berzelius. Erſterer ſtützte ſich auf irrige Verſuche, um die Unrichtigkeit der Davy'ſchen Anſicht darzuthun; Letzterer bemühte ſich zu zeigen, daß ſie, obſchon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretiſch unzuläſſig ſei, inſofern ſie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Verſuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerſtoff und in dem ſalzſauren Gas einen Gehalt an Waſſer direct nachzuweiſen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches ſich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpeterſäure Kohlenſäure entwickelt, ſchloß er, das Kohlenoxyd habe ſich hier auf Koſten des Sauerſtoffs des Chlors in Kohlenſäure verwandelt. Daß das ſalzſaure Gas chemiſch gebundenes Waſſer enthalte, ſuchte er ſo zu beweiſen, daß er dieſes Waſſer durch eine Baſis abſchied; er wählte dazu eine ſauerſtofffreie Baſis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerſtoff des angewandten Körpers bilde erſt das Waſſer mit dem Waſſerſtoff des ſalzſauren Gaſes. Murray verſicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

*) Wegen dieſer Eigenſchaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, ſchlug Schweigger 1811 für daſſelbe die Bezeichnung Halogen (ἅλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

Digitized by Google

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

salzsauren Gase stets Wasser; der entstehende Salmiak gebe bei der Sublimation stets Feuchtigkeit aus. — Diese Behauptungen bestritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discussion zwischen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre stellte H. Davy selbst den Versuch über die angebliche Wasserbildung bei der Vereinigung des salzsauren und des Ammoniakgases zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Resultat irrig sei und daß eine sauerstofffreie Basis aus dem salzsauren Gase kein Wasser abscheide. Dieser Versuch hauptsächlich ließ alle englischen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte sie davon ab, das salzsaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, bestritt (zuerst 1812) Berzelius die Davy'sche Ansicht. Er gestand zu, daß sie Wahrscheinlichkeit für sich habe, wenn man die salzsauren Verbindungen ausschließlich betrachte; allein ihre Unrichtigkeit zeige sich daran, daß sie für ganz analoge Verbindungen verschiedenartige Constitutionen ergebe, daß nach ihr die salzsauren Salze ganz anders zusammengesetzt seien, als die so ähnlichen schwefelsauren und salpetersauren, und daß hauptsächlich für die basisch salzsauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Oxyden) nach ihr eine ganz abnorme Constitution angenommen werden müsse. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden sich entgegengesetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'sche kein Factum sich als Beweis aufstellen lasse, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinstimmung mit allen anderen Ansichten in der Chemie stehe, und seiner Meinung nach besser ausdrücke, daß sich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen; er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Constitution nur nach der neuen Theorie dargestellt worden war, auch nach einer der ältern Ansicht über die salzsauren Verbindungen ganz entsprechenden betrachtet werden können. Berzelius schloß seine Darlegung: »Ich werde mich sogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erscheinung, die Salzsäure, Flußsäure oder Jodsäure« (d. i. Jodwasserstoff) »betreffend, entdecken sollte, welche von dieser Lehre nicht übereinstimmend mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

Digitized by Google

gerissenenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachlässig von einem jeden chemischen Satze, daß er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es sei denn, daß die unumstößliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.«

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

Die Ansicht des letzten Vertheidigers der antichloristischen Theorie war also damals offenbar, daß der Sieg der Davy'schen Ansicht mehr in sich schließe, als viele Anhänger derselben glaubten. Während diese nur behaupteten, die Constitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müsse anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Ansicht, die der schwefelsauren, salpetersauren u. a. Salze sei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweise über die ersteren Verbindungen müsse eine Revolution der Ansichten über die Salze überhaupt nothwendig zusammenhängen. — Später änderte sich freilich diese seine Meinung, und der Ansicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweise Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, sprach er sich gegen Diejenigen aus, welche dieser Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit seiner frühern Ansicht insofern übereinstimmten, als sie gleichfalls einsahen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie ist, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge sind, auch analoge Constitution angenommen werde.

Ehe ich die Umstände bespreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Ansicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieser hier noch einmal angegeben werden, wie sie Berzelius in seiner Schrift über die chemischen Proportionen (1819) aufstellte. Ein hypothetisches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Vereinigung mit Sauerstoff (1 Atom des erstern auf 2 Atome des letztern) die hypothetisch trockne Salzsäure; das salzsaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetisch trockner Salzsäure und Wasser betrachtet und als Murias hydricus, Salzsäurehydrat, bezeichnet, ebenso wie das Salpetersäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelsäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerstoff, angesehen. Wasserfreie salzsaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei ersteres in Salzsäure und in Sauerstoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Digitized by Google

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloxyde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloxyd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den ersteren einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoxyd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoxyd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenoxydkali betrachtet

Digitized by Google

werden konnte, aber auch im trocknen Zuſtande, und bei nachweisbarer Abweſenheit alles Sauerſtoffs aus ſeiner Miſchung, ſeine rothe Farbe noch beibehielt. Allgemeine Anerkennung der chloriſtiſchen Theorie.

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloriſtiſchen Lehre auf den theoretiſchen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot ſich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils, Anlaß. Doch ging dieſer Einfluß nicht unmittelbar ſo weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichſten Anhänger der antichloriſtiſchen Lehre erwarten ſollte, welche überzeugt geweſen waren, die Reform der Anſicht über die Conſtitution einiger Salze müſſe ſich über alle Salze, als unbedingt analoge Subſtanzen, erſtrecken (vgl. Berzelius' Anſicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyanſalze, und nahm in ihnen als nähere Beſtandtheile einen ſalzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden ſo ganz analogen, ſalpeterſauren, ſchwefelſauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Beſtandtheile eine Sauerſtoffſäure und ein Oxyd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabweisbare Thatſachen erheiſchten, während früher die Anſicht ausgeſprochen worden war, dieſe Reform, werde ſie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müſſe ſich dann auf alle erſtrecken. Es wurde ſchon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieſes Theils), wie man ſpäter dieſe reformirende Anſicht auch auf andere Salze auszudehnen verſuchte. — Es iſt hier der Ort, noch darauf aufmerkſam zu machen, wie bei entgegengeſetzten Anſichten oft ſich eine Vermittlung darbietet in der conſequenten weitern Entwicklung der einen Anſicht, ohne daß jedoch einer ſolchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die ſalzſauren Verbindungen vertheidigten die Anſicht, das ſalzſaure Gas ſei dem Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat vollkommen analog conſtituirt; Davy ſelbſt gab Anlaß zu einer Ausbildung ſeiner Theorie der Chlorſalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Anſicht, nur das Schwefelſäure- und das Salpeterſäurehydrat ſeien eigentlich Säuren, nicht die waſſerfreie Schwefelſäure oder die hypothetiſche trockne Salpeterſäure (vgl. oben, S. 19 ff.); dieſe Anſicht, die Theorie der Waſſerſtoffſäuren, iſt nichts Anderes als die Behauptung, das Salpeterſäure- oder Schwefelſäurehydrat habe eine ganz analoge Conſtitution, wie das ſalzſaure Gas. Die chloriſtiſche Theorie iſt alſo in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausdeh-

Digitized by Google

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner Continuatio miraculi mundi (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chlorsaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Basen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen Experiments and observations relating to acetous acid etc. (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chlorsaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

Digitized by Google

als acide muriatique suroxigéné von dem Chlor als acide muriatique oxigéné. Doch herrſchte in der erſten Zeit nach der Entdeckung der chlorſauren Salze viel Unſicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten ſie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten ſie oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxigénés, andere bezeichneten ſie richtiger als überoxydirt oder hyperoxygenirt ſalzſaure Salze, muriates suroxigénés, ſo daß dieſe beiden Benennungen um 1790 oft daſſelbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutſchland die chlorſauren Salze oft oxydirt ſalzſaure, indem man damals unter Salzſäure oft das Chlor verſtand, und die eigentliche Salzſäure als ſalzige Säure unterſchied (vgl. Seite 354). Chlorſäure.

Berthollet erkannte, daß ſich bei der Bildung eines chlorſauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch ſalzſaures Salz bildet; nach ſeiner Meinung wirft ſich hierbei der Sauerſtoff von einem Theile oxydirter Salzſäure (Chlor) auf den andern, ſo daß überoxydirte Salzſäure und gewöhnliche Salzſäure entſtehen. Er erhielt die Säure nicht im iſolirten Zuſtande, ebenſo wenig Chenevix, welcher die chlorſauren Salze 1802 unterſuchte; in Verbindung mit Waſſer ſtellte die Chlorſäure zuerſt Gay-Luſſac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorſaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerſtoff zu ſalzſaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Exploſion und Lichtentwicklung, welche dieſes Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es ſtatt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Verſuch er aber nach dem Auffliegen der Pulvermühle zu Eſſonne, wo ſolches Pulver im Großen verfertigt werden ſollte, aufgab. — Das chlorſaure Ammoniak ſtellte zuerſt van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es ſich leicht mit Detonation zerſetzt.

Chenevix bemerkte zuerſt (1802), daß bei der Einwirkung der Unterchlorſäure. Schwefelſäure auf chlorſaures Kali ſich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors iſt, entwickelt. Er hielt dieſes Gas für die Chlorſäure ſelbſt, welche indeß bei ihrer Ausſcheidung jedesmal zum Theil zerſetzt werde, und deßhalb mit Chlor vermiſcht ſei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das ſich hier bildende Gas eine eigenthümliche Oxydationsſtufe des Chlors ſei; nach dem Erſtern ſollte ſich ihr Sauerſtoffgehalt zu dem der Chlorſäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Beſtimmung wurde ſpäter als die richtige erkannt. Stadion hatte dies

Digitized by Google

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chloroxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Ueberchlorsäure. Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine. Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von εὖ und χλωρός, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chloroxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chloroxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterchlorige Säure. (Chloralkalien.) Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Worts nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

Digitized by Google

Chlorkalk (deſſen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor wir ſchon oben, Seite 351, gedachten). Berthollet betrachtete dieſe Verbindungen als oxydirt ſalzſaure Salze, muriates oxygénés, machte aber darauf aufmerkſam, daß dieſe Bezeichnung etwas Schwankendes habe (elle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la combinaison elle même, erinnerte er noch 1803 in ſeiner Statique chymique), inſofern für dieſe Salze ſich kein beſtimmtes Neutraliſationsverhältniß finden laſſe. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten ſei, ließen ſich jene Verbindungen nicht wohl als aus einem Element und einem Oxyd zuſammengeſetzt anſehen; Berzelius hielt ſie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chlorichtſauren Alkalien (Salzen einer Oxydationsſtufe des Chlors, die 3 Atome Sauerſtoff enthalte). Balard entdeckte ſpäter, 1834, daß ſie Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigſauren Salzen ſind, und ermittelte die Eigenſchaften und die Zuſammenſetzung der Säure in den letzteren. Unterchlorige Säure (Chloralkalien.)

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors iſt hier nur kurz zu berichten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie ſich die jetzigen Anſichten über ihre Conſtitution feſtgeſtellt haben, da zudem aus den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor zu betrachten ſei, leicht auf die früheren Meinungen über die Beſtandtheile jeder Verbindung geſchloſſen werden kann. Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel nicht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge; der phlogiſtiſchen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogiſtiſirte Salzſäure) müſſe dem Schwefel ſein Phlogiſton entziehen, und er erwartete, daß das entſtandene Product eine Miſchung von Schwefelſäure und Salzſäure ſei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauflöſung in dephlogiſtiſirter Salzſäure« war. Irrig gab Guyton de Morveau 1786 an, es entſtehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirklich gemeine Salzſäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet, und die Aufmerkſamkeit der Chemiker wurde auf dieſen Gegenſtand erſt wieder durch Thomſon hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür wieder darſtellte, ſeine Beſtandtheile aber ſehr unrichtig angab. Durch die Verſuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verſchiedenen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerſt unterſchieden. Chlorſchwefel.

Digitized by Google

Chlorphosphor. Chlorselen. Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808, das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff. Chlorboron. Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Oel des ölerzeugenden Gases, Elaylchlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weßhalb sie auch nachher noch manchmal als Oel der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder untersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlensäure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlensäure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (φῶς, Licht, γεννάω, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlensäure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlensäure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlensäure austreibt.

Elaylchlorür. Chlorkohlenoxyd.

Chlorkohlenstoff. Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Oel des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor. Flußspath. Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Flußspath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses

Digitized by Google

Mineral mit anderen verwechſelt zu haben ſcheint. Baſilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts ſpricht von farbigen Mineralien, welche er Flüſſe nennt und als Steine anſieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet ſie ſomit als ein Mittelding zwiſchen (kein Metall enthaltenden) Steinen und Markaſiten (Kieſen, metallhaltigen Mineralien). Zu ſolchen Flüſſen ſcheint er namentlich die verſchiedenen Varietäten des Flußſpaths gerechnet zu haben; er ſagt im I. Buch ſeines letzten Teſtaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüſſe, wie die flores Metallorum geweſen ſein, die, denn aus dreien corporibus gezogen ſein. Sie mögten für Edelgeſtein vertuſchet werden, aber ſie ſind zu weich, und verzehren ſich hierbei. — — Alſo ſind die Flüſſe ein Mittel zwiſchen den Steinen und Markaſiten.« Deutlicher über den Flußſpath ſpricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts Agricola in ſeiner Schrift: Bermannus sive de re metallica dialogus. Der Inhalt dieſer Schrift iſt in die Form eines Geſpräches zwiſchen Bermannus, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Aerzten, Nicolaus Ancon und Johannes Naevius, eingekleidet. Ueber eine gewiſſe Steinart (Flußſpath) unterrichtet nun Bermannus: Lapides sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo judicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen Flußſpath vom Karfunkel unterſcheidet, und fährt fort: Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquuntur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem. Alſo wurde damals ſchon der Flußſpath als Zuſchlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt deſſelben Libavius in ſeiner Alchymia (1595); fluor mineralis bedeutet bei ihm meiſt den Flußſpath. Flußſpath.

Der Eigenſchaft des Flußſpaths, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerſt erwähnt in einer Abhandlung von J. F. Elsholz über die verſchiedenen Arten Phosphor, in den Ephemeriden der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher 1677. Er ſpricht hier

Digitized by Google

nämlich auch von einem smaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußspath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitze. Leibnitz sagt in der Geschichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, diese Eigenschaft des Flußspaths habe er schon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieses Mineral deßhalb auch Thermophosphorus.

Flußsäure. Die ersten Versuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußspaths hätten anzeigen können, sind Beobachtungen, daß dieses Mineral, mit starken Säuren gemischt, auf Glas ätzend wirkt. Schon 1670 soll ein nürnbergischer Künstler, Heinrich Schwanhardt, mittelst Flußspath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewisser Matthäus Pauli wußte schon 1725 aus rauchender Salpetersäure und Flußspath ein Aetzwasser auf Glas zu bereiten.

Eine chemische Untersuchung des Flußspaths versuchte indeß erst Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er destillirte Flußspath mit Vitriolöl in einer gläsernen Retorte, und sah in dem Wasser der Vorlage eine Erde zum Vorschein kommen. Er schloß, die Schwefelsäure scheide aus dem Flußspath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 diesen Versuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelsäure entwickle aus dem Flußspath eine eigenthümliche Säure, welche in diesem Mineral an Kalk gebunden gewesen sei; die neue Säure habe aber die Eigenschaft, mit dem Wasser Kieselerde zu bilden. Diese Säure glaubte Priestley 1775 im reinen Zustande dargestellt zu haben, als er das aus Flußspath und Schwefelsäure in einer Glasretorte sich entwickelnde Gas über Quecksilber auffing; er machte darauf aufmerksam, wie bei dieser Operation das Glas der Retorte ganz zerfressen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Bestandtheil des Glases in die Zusammensetzung der entstehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieselerde, welche bei der Berührung dieses Gases mit Wasser zum Vorschein kommt, nicht neu zusammengesetzt, sondern nur aus ihrer Auflösung in Flußspathsäure ausgeschieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen stamme, vermuthete zuerst der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieser Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Resultate mit der Flußsäure alle anders ausfallen, wenn man statt gläserner Gefäße bleierne

Digitized by Google

nehme. Scheele nahm darauf hin die Verſuche noch einmal vor, und fand es 1781 beſtätigt, daß die aus Flußſpath mit Schwefelſäure ſich entwickelnde Säure mit Waſſer keine Kieſelerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußſäure nirgends mit kieſelhaltigen Subſtanzen in Berührung kam. — Unabhängig von dieſen Unterſuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demſelben Reſultate, indem er den Gewichtsverluſt, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußſäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage ſich ausſcheidenden Kieſelerde verglich. Flußſäure.

Die meiſten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußſpaths die Kieſelerde des Glaſes auflöſen könne und ſie bei der Berührung mit Waſſer wieder fallen laſſe. Nur Achard vertheidigte noch 1785 die Marggraf'ſche Anſicht, der Flußſpath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte Scheele 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlenſaures Alkali den Flußſpath beim Schmelzen zerſetzt). Dagegen waren viele Chemiker ſchon länger der Meinung, die Säure des Flußſpaths ſei keine eigenthümliche, ſondern nur eine ſchon länger bekannte, durch Beimiſchungen verlarvte Säure. So hatte Sage 1772 behauptet, ſie ſei eine Art Phosphorſäure, wobei er auf das Phosphoresciren des erhitzten Flußſpaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pſeudonymen Namen Boulanger (es ſoll d'Arcet geweſen ſein) hielt ſie 1778 für eine Art Salzſäure; Prieſtley und Monnet 1777 für Vitriolſäure, welche durch gewiſſe Beſtandtheile des Flußſpaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Waſſer Kieſelerde bilde. Gegen Boulanger und Monnet vertheidigte Scheele 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußſäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußſäure in reinerer Geſtalt unterſuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieſelgas dafür (Prieſtley z. B. nannte dieſes fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflöſung der Säure in Waſſer die Flüſſigkeit, welche man von der Kieſelerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Waſſer zerſetzt worden war (die Kieſelfluorwaſſerſtoffſäure). Daß auch dieſe Flüſſigkeit noch Kieſelerde enthalte, bemerkten zwar ſchon Prieſtley und Scheele, und Letzterer erkannte richtig den Niederſchlag, welchen ſie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußſäure, Kieſelerde und Kali enthalten ſeien. Selten nur wurde die Flußſäure ganz frei von Kieſelerde dargeſtellt; Scheele wollte dies mittelſt einer zinnenen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Digitized by Google

Flußsäure. überzogenen gläsernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 silberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußsäure wurde übrigens von den ersten Antiphlogistikern der Analogie nach als sauerstoffhaltig angesehen. Diese Ansicht änderte sich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgestellt wurden. — Gay-Lussac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Versuche bekannt, die Flußsäure zu zersetzen; um sich diese Substanz zuvörderst rein zu verschaffen, wollten sie sie aus dem Flußspath mittelst Borarsäure in der Hitze abscheiden, und sie entdeckten so das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußspaths mit Vitriolöl stellten sie zuerst die möglichst wasserfreie Flußsäure dar. Die Resultate ihrer Zersetzungsversuche mittelst Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieselgas noch für flußsaures Gas, welches nur Kieselerde aufgelöst enthalte, hielt. Diese Zersetzungsversuche erörterten Gay-Lussac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arçueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte schon zu Ende des Jahres 1808 Versuche über die Zersetzung der Flußsäure angestellt, die jedoch gleichfalls zu keinem bestimmten Ergebniß führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußspaths mit Borarsäure die Bildung des Fluorborons (seiner damaligen Ausdrucksweise nach borarsäurehaltiger Flußsäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay-Lussac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Versuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußsäure anzusehen habe. Als Wasserstofffäure, der Salzsäure analog, betrachtete sie zuerst Ampère, einer der ersten Anhänger von Davy's chloristischer Theorie in Frankreich, bald nach der Aufstellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte seine Ansicht an H. Davy mit, der sie billigte, und 1813 durch mehrere Versuche unterstützte; es wurde seitdem die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Oeffentlich sprach sich Ampère darüber erst 1816 aus, wo er in einem Versuche einer naturgemäßen Classification das Fluor neben das Chlor und das Jod stellte. Die Discussion, ob die Flußsäure als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäure zu betrachten sei, fällt nun ganz mit der über die Constitution der Salzsäure zusammen, über welche soeben ausführlicher berichtet worden ist. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu schwer aussprechbar und zu Mißverständnissen Anlaß gebend,

Digitized by Google

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phtor vor (von φθόριος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben. Flußsäure.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morechini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Elfenbein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Désormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ἰωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen. Jod.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Désormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-

Digitized by Google

Jod. gezeigt. Gay-Lussac theilte die ersten Resultate seiner Untersuchungen Anfangs December 1813 dem Nationalinstitute mit, wo er feststellte, daß das Jod eine dem Chlor analoge Substanz sei, und er sprach damals die Ansicht aus, beide seien als einfache Körper zu betrachten; eine durch ihre Vollständigkeit ausgezeichnete Untersuchung publicirte er 1814. Zu gleicher Zeit mit Gay-Lussac (gegen das Ende von 1813) stellte auch H. Davy über diesen Gegenstand Versuche an, und kam dem Erstern zuvor in der Bekanntmachung, daß sich das Jod indirect mit Sauerstoff verbinden lasse, daß es nämlich mit Kalilösung Jodkalium und jodsaures Kali gebe. Die Säure des letztern Salzes suchte Gay-Lussac 1813 zu isoliren durch Zersetzung des jodsauren Baryts mit Schwefelsäure; H. Davy glaubte 1815, man könne sie rein erhalten nur durch Oxydation des Jods mittelst Euchlorine. — Die Ueberjodsäure entdeckten Magnus und Ammermüller 1833.

Die Reaction des Jods auf Stärkmehl beobachteten zuerst Colin und Gaultier de Claubry im Anfange des Jahres 1814; als das beste Reagens auf Jod empfahl das Stärkemehl Stromeyer zu Ende desselben Jahres. In dem Meerwasser suchte Tennant 1813 das Jod vergebens, ebenso mehrere andere Chemiker nach ihm. Daß es in dem Wasser der Ostsee enthalten sei, machte der Apotheker Krüger in Rostock 1821 wahrscheinlich, und Pfaff bewies es 1825; in dem letztern Jahre fand es auch Balard in dem Wasser des mittelländischen Meeres. — Fuchs entdeckte das Jod 1823 im Steinsalze von Hall in Tyrol; im Mineralwasser fand es zuerst Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle seines Wohnortes 1822. Vauquelin wies sein natürliches Vorkommen in Verbindung mit Metallen 1825 nach, bei der Analyse mexicanischer Silbererze.

Brom. Hinsichtlich des Broms ist hier nur zu erwähnen, daß es Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckte. Er gab dafür zuerst die Bezeichnung Muride, die er aber bald mit der Brom vertauschte; letztere stammt von βρῶμος (der Gestank). Balard gab sogleich eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, von welchem er nachwies, daß er dem Jod und Chlor vollkommen analog sei. Die Verbindungen desselben untersuchten außer Balard hauptsächlich Serullas seit 1827, und Löwig seit 1829.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Buchbinderei
Theo Storlinger